



Escola Politècnica Superior
d'Enginyeria de Manresa

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Treball Fi de Grau

GEOQUÍMICA AMBIENTAL LIPÍDICA DELS AIGUAMOLLS DE LA
BÒBILA DE SANTPEDOR

Albert Estrada Taña 06/07/2018

Professor: F. Xavier de las Heras

ÍNDEX

Agraïments.....	pàg. 3
Resum	pàg. 4
Abstract	pàg. 4
1. INTRODUCCIÓ.....	pàg. 5
1.2 Introducció.....	pàg. 5
1.3 Objectius.....	pàg. 5
2. CONTEXTUALITZACIÓ	pàg. 5
2.1 Aiguamoll de la Bòbila	pàg. 5
2.2 Santpedor	pàg. 7
3. EXTRACCIÓ DELS MATERIALS	pàg. 8
3.1 Extracció directe de la Bòbila de Santpedor	pàg. 8
3.2 Extracció Líquid/Sòlid en continu (L/S)	pàg. 8
3.3 Extracció Líquid/Líquid en continu	pàg. 9
4. PREPARACIÓ DE LA MOSTRA.....	pàg. 10
4.1 Preparació de la solució mare	pàg. 10
4.2 Preparació d'una solució d'extracte per a punxar al cromatògraf	pàg. 11
5. TÈCNiques D'IDENTIFICACIÓ DE COMPOSTOS.....	pàg. 11
5.1 Espectrometria de masses (MS).....	pàg. 11
5.1.1 Etapes d'un espectròmetre de masses.....	pàg. 12
5.2 Cromatografia de gasos acoblada a un MS (gc-ms)	pàg. 14
5.3 Espectròmetre de masses utilitzat	pàg. 17
6. RESULTATS DELS SEDIMENTS	pàg. 19
6.1 Compostos identificats	pàg. 19
6.2 Classificació dels compostos	pàg. 41
6.3 Quantificació dels components.....	pàg. 42
6.4 Mostra 2	pàg. 45
6.5 Mostra 3	pàg. 47
6.6 Documentació dels compostos	pàg. 51
6.7 Discussió dels sediments	pàg. 62
6.7.1 Compostos naturals	pàg. 62
6.7.2 Compostos artificial	pàg. 63
6.7.3 Compostos nitrogenats.....	pàg. 64

7. RESULTATS DE L'AIGUA	pàg. 65
7.1 Compostos identificats	pàg. 65
7.2 Classificació dels compostos	pàg. 84
7.3 Quantificació dels components	pàg. 85
7.4 Documentació dels compostos	pàg. 87
7.5 Discussió de l'aigua.....	pàg. 91
7.5.1 Compostos naturals	pàg. 91
7.5.2 Compostos artificials.....	pàg. 92
7.5.3 Compostos nitrogenats.....	pàg. 92
8. CONCLUSIONS.....	pàg. 93
9. BIBLIOGRAFIA	pàg. 94
10. WEBGRAFIA	pàg. 96

Agraïments

Vull expressar el meu agraïment a les 2 persones que m'han ajudat a realitzar aquest treball:

Al meu tutor de treball de fi de grau, el Dr. Francesc Xavier de las Heras i Cisa pel suport i la ajuda que m'ha donat des del primer moment i que han sigut claus per la realització d'aquest treball.

Al Dr. Josep Basas i Jaumandreu pel temps que ha dedicat cada divendres per tal d'ajudar-nos a mi i al Dr. de las Heras a identificar compostos i a estructurar el treball. Sense el seu gran coneixement científic i el seu arxiu d'informació no hauria pogut acabar aquest treball a temps.

Resum

En aquest treball s'han analitzat, mitjançant espectrometria de masses acoblada a un cromatògraf de gasos, unes mostres de sediments i d'aigua de l'aiguamoll de la Bòbila de Santpedor.

Les mostres van ser recollides l'any 2004 per docents de la universitat i aquestes mostres han passat 14 anys a un congelador sense cap mena de tractament.

Posteriorment de la identificació dels components (alcans, alquens, alcanols, alcanals, àcids carboxílics, triterpenoides i contaminants) s'han quantificat i s'ha intentat documentar la procedència de cada un d'aquests components.

Abstract

In this project we have analyzed, by using mass spectrometry coupled to a gas chromatograph, some sediments and water samples from "Aiguamoll de la Bòbila" in Santpedor.

The samples were collected in the year 2004 by professors of our University and those samples have been in a freezer for 14 years.

After identifying the components of the samples, they have been quantified and we have tried to document the source of each component.

1-INTRODUCCIÓ

1.1 – INTRODUCCIÓ

L'aiguamoll de la Bòbila és un espai aquàtic de 3 hectàrees situat a Santpedor, en ell resideixen una gran varietat de flora i fauna.

En aquest treball s'intentarà identificar i quantificar el major nombre de compostos lipídics per tal d'esbrinar com han contaminat i quina influència tenen els éssers vius sobre l'aiguamoll.

1.2 – OBJECTIUS

- A) Aprendre el funcionament i les parts d'un espectròmetre de masses acoblat a un cromatògraf de gasos.
- B) Comprendre el funcionament del software Xcalibur, utilitzat per identificar compostos.
- C) Identificar el major nombre de compostos lipídics com ens sigui possible amb l'ajuda de l'espectrometria de masses i la cromatografia de gasos.
- D) Quantificar els compostos identificats per veure l'impacte que tenen sobre l'aiguamoll de la Bòbila.

2 - CONTEXTUALITZACIÓ

2.1 - AIGUAMOLL DE LA BÒBILA

L' aiguamoll de la Bòbila és una zona inundable de tres hectàrees de superfície on conviuen la fauna i la vegetació pròpies d'un ecosistema aquàtic.

Fins l'any 1917 la zona s'usava com a una zona d'horts i conreus. Els anys molt plujosos eren coneguts com a "anys d'aiguamolls", ja que el nivell de les aigües subterrànies pujava tant que feia sobreixir alguns pous de la zona.

A partir de l'any 1917, aprofitant que els terrenys són argilosos, la zona es va usar per fabricar totxanes, teules i rajoles i a l'any 1924 es va inaugurar una bòbila que va industrialitzar el procés i va provocar un rebaixament extens del sol. D'aquí prové el nom de "Aiguamoll de la Bòbila", ja que com s'ha dit, antigament hi havia una bòbila.

En el any 1982 l'activitat de la bòbila va cessar i durant la dècada següent l'indret va patir una forta degradació ja que s'hi abocaren sense ordre ni control tota mena de residus (urbans, industrials, ramaders, agrícoles...) algun d'ells molt tòxics.

El 1992 l'Agència de residus de Catalunya va cessar l'abocador i va retirar-ne les deixalles, i un any més tard, l'organització ecologista *Gestió i Estudi del medi*, va transformar l'antiga argilera en un aiguamoll, amb una subvenció del *Departament de Medi Ambient*.

Les zones humides com l'Aiguamoll de la Bòbila realitzen una sèrie de funcions molt importants, com ara una regulació dels corrents d'aigua, una millora de qualitat de l'aigua, donen suport a les cadenes alimentàries i proveeixen un hàbitat adequat per a flora i fauna.

Una desaparició o degradació d'una zona humida comporta una disminució de la fauna aquàtica i provoca la catalogació d'un gran nombre d'animals i plantes com a "espècie en perill d'extinció". Pràcticament la meitat de les espècies catalogades en perill o vulnerables a Catalunya són pròpies d'aiguamolls.



Figura 1: Cartell explicatiu de la història de la Bòbila de Santpedor. Font Bòbila de Santpedor

2.2 –SANTPEDOR

Santpedor és un poble català, localitzat a la comarca del Bages. Segons el cens de 2017 Santpedor compta amb 7.496 habitants. Està situat a una distància de 8 kilòmetres al nord de Manresa i a 52 kilòmetres al nord-oest de Barcelona.

El clima de Santpedor és mediterrani de muntanya mitjana, ja que el terme municipal està allunyat de la influència del mar. Les temperatures varien molt: els estius són molt calorosos i els hiverns freds, amb abundants glaçades.

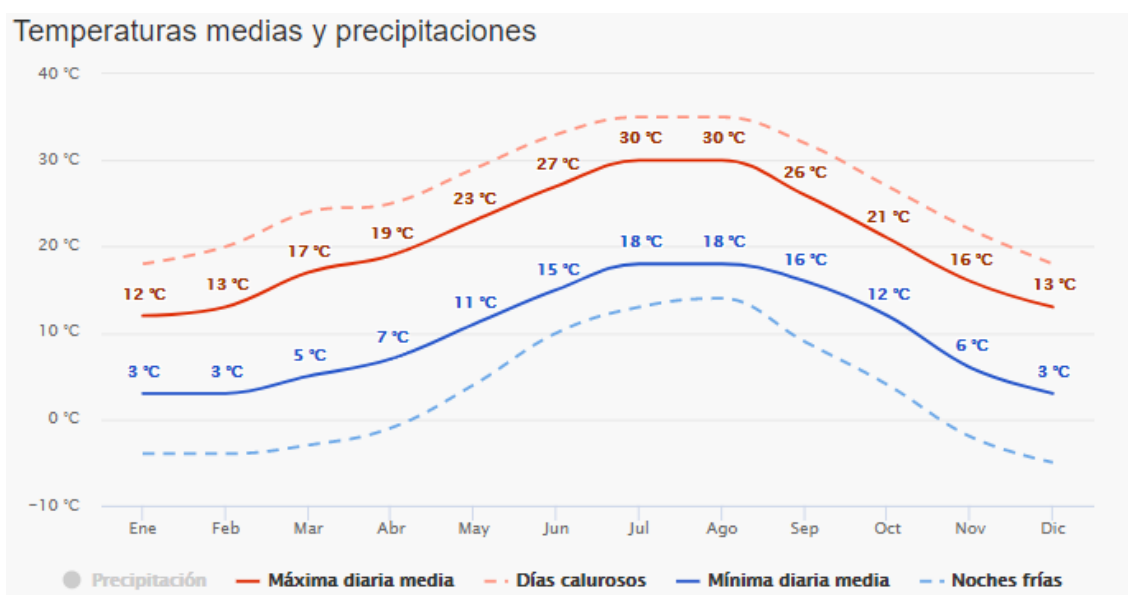


Figura 2: Simulació climàtica dels últims 30 anys de Santpedor (Dades de 2015). Font: https://www.meteoblue.com/es/tiempo/pronostico/modelclimate/santpedor_esp%C3%B1a_3110934

En la figura 2 podem observar el rang de temperatures de Santpedor. Veiem que els mesos més calorosos són el juliol i l'agost els quals poden arribar a 35°C els dies més calorosos. Per altre part el mes més fred és el desembre, ja que a les nits més fredes s'arriba a una temperatura mínima de -5°C. En el cas del gener i al febrer, les nits més fredes s'arriba fins a -4°C.

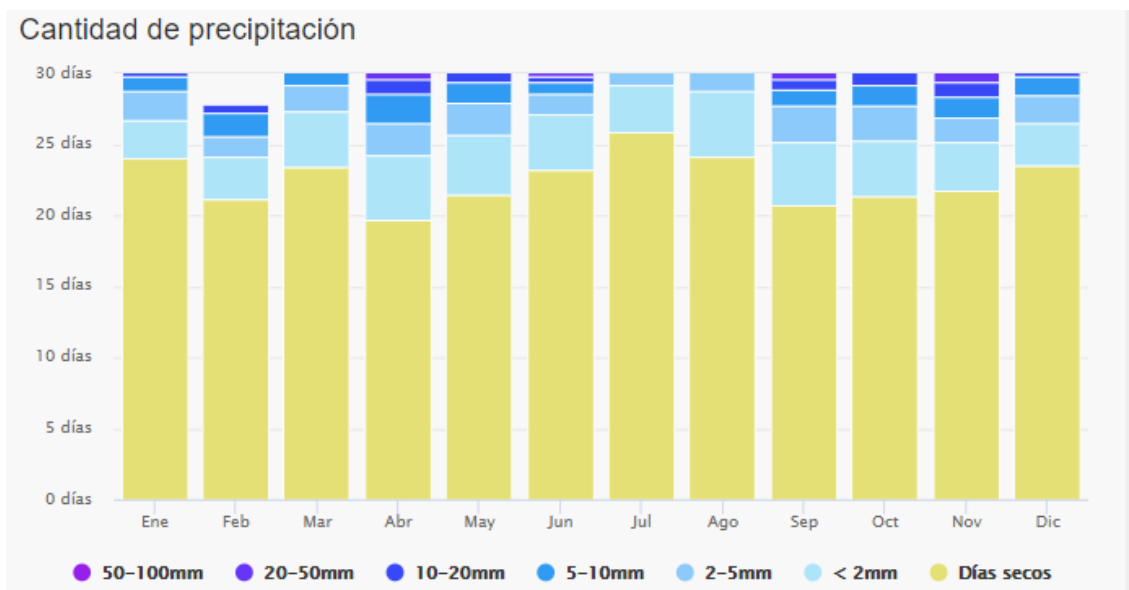


Figura 3: Simulació de precipitació mensual a Santpedor. Font:

https://www.meteoblue.com/es/tiempo/pronostico/modelclimate/santpedor_esp%C3%B1a_3110934

En la figura 3 observem que en la immensa majoria els dies a Santpedor són secs.

El mes més humit és el setembre amb 20,7 dies secs i 9,3 dies amb precipitacions i el mes més sec és el juliol amb 25,9 dies secs i 5,1 dies amb precipitacions de baixa intensitat.

3-EXTRACCIÓ DELS MATERIALS

3.1 EXTRACCIÓ DIRECTE DE LA BÒBILA DE SANTPEDOR

El dia 4 de gener de 2004 el docent Dr. Josep Basas va recollir 4 mostres de l'aiguamoll de la Bòbila, 3 de les mostres eren de sediments de diferents parts del llac i l'última mostra era una mostra d'aigua. Posteriorment les mostres van ser extretes, punxades al espectròmetre de masses i guardades a un congelador. 14 anys després s'han recuperat les 4 mostres i per problemes de compatibilitat amb el software "XCALIBUR" s'han tornat a passar les mostres per l'espectròmetre de masses.

3.2 –EXTRACCIÓ LÍQUID/SÒLID EN CONTINU

El procés d'extracció líquid (dissolvents)/sòlid (sediment) en continu es va realitzar en un aparell de tipus Soxhlet. Aquest aparell ens permet extreure components d'una matriu sòlida, deixant enrere impureses insolubles.

En la figura 4 es mostra el muntatge d'un extractor Soxhlet.

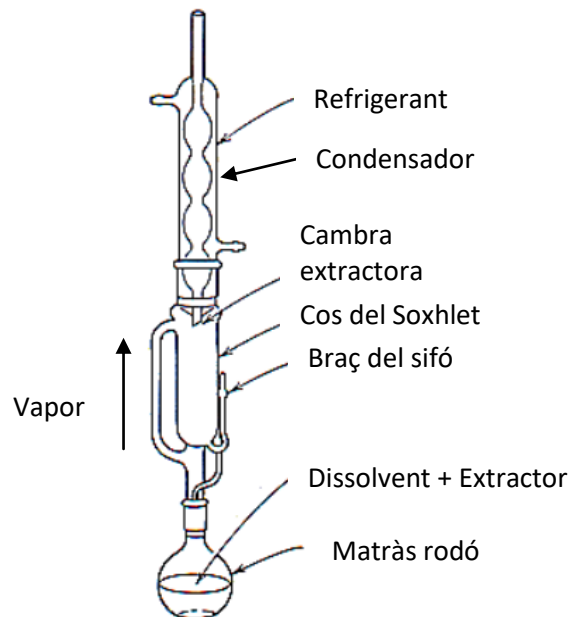


Figura 4: Esquema d'un extractor Soxhlet. Font: <ftp://ftp-urgell.upc.es/quimica/EEQ/EEQ-1/GUIONS/E1.pdf>

Quan el dissolvent s'evapora, aquest puja fins l'àrea on és condensat, aquí, al caure i tornar a la Cambra del dissolvent, va separant els compostos fins a arribar a la concentració desitjada.

S'utilitzen dissolvents orgànics amb punts d'ebullició baixos. Aquests han de fluir a través de l'extractor de Soxhlet durant hores per tal d'obtenir uns bons resultats.

3.3 – EXTRACCIÓ LÍQUID/LÍQUID EN CONTINU

L'extracció de la mostra d'aigua és va fer amb el següent aparell:

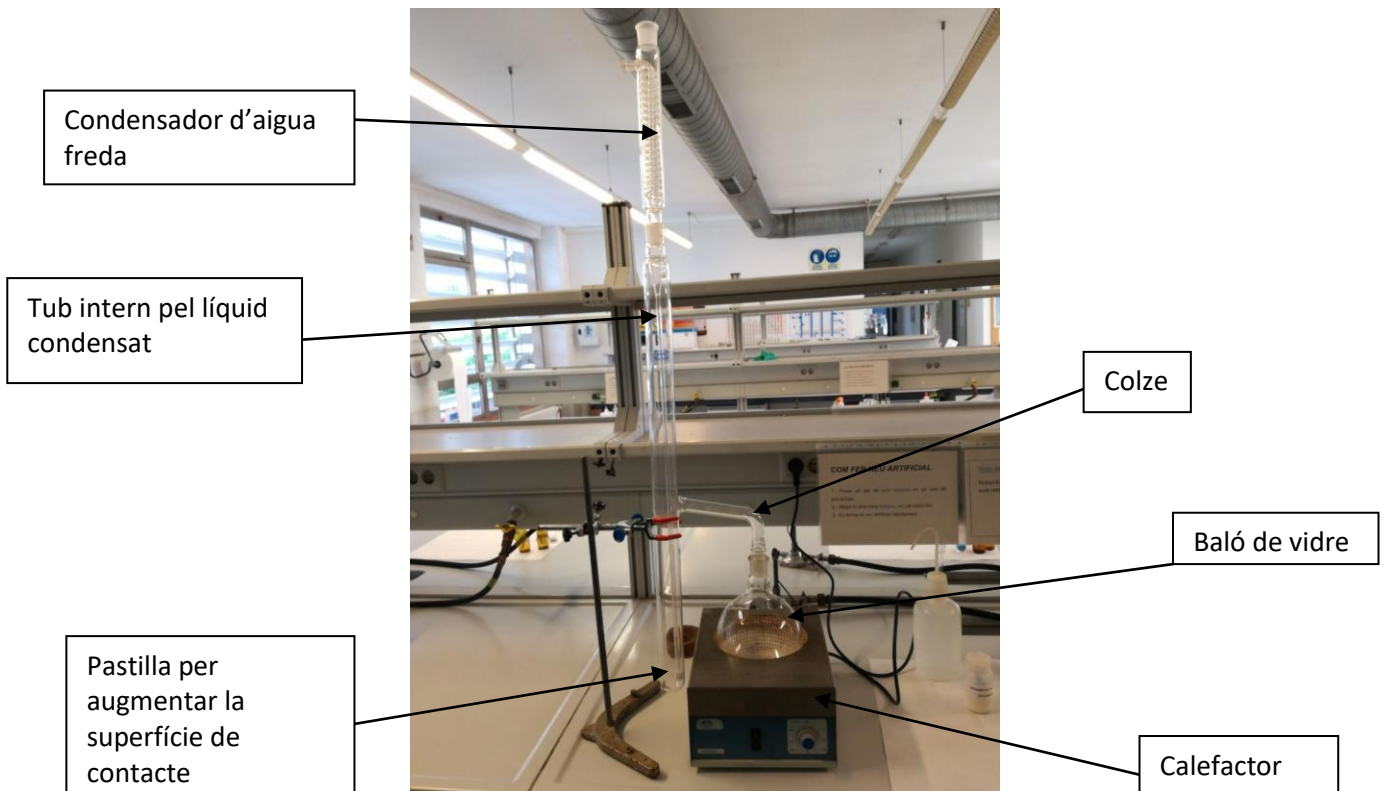


Figura 5: Extractor líquid/líquid en continu. Foto pròpia

L'aparell de la figura 5 és un extractor líquid/líquid. Per començar es posa la mostra al baló i aquest és escalfat.

A la temperatura de 40-50°C el dissolvent i la matèria orgànica bullen i van al condensador on tornen a passar a estat líquid. El líquid va a parar al tub intern on a la part més baixa hi ha una pastilla que crea petites bombolles que augmenten la superfície de contacte.

Quan el líquid arriba al nivell del colze torna al baló i el procés és torna a iniciar. Al cap d'un 8 hores, tindrem la mostra desitjada al baló i l'aigua i la resta de producte no desitjat el tindrem al fons del tub.

4 - PREPARACIÓ DE LA MOSTRA

4.1 – PREPARACIÓ DE LA SOLUCIÓ MARE

El compost patró triat per aquest projecte va ser la Friedelina(3-friedelanona) de $[M+] = 426$. Primer de tot es van pesar 10 mg de patró en un vas de precipitats de 50mL. Es va afegir per dissoldre 20 mL d'hexà i es va passar i enrasar amb el mateix dissolvent a un matràs aforat de 50 mL. Per acabar es va tancar amb el tap de vidre pyrex i es va agitar per a dissoldre i complementar el solut.

4.2 - PREPARACIÓ D'UNA SOLUCIÓ D'EXTRACTE PER A PUNXAR AL CROMATÒGRAF

En un segon vial de vidre de 7 mL es van transvasar 100 μ L de l'extracte extret per separació L/S o L/L, 300 μ L de la solució patró de Friedelina de 200ppm, 200 μ L de bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA; Merck) i 900 μ L de pentà. Es va remenar en posició vertical i un cop fet això les solucions ja estaven llestes per a ser punxades al cromatògraf.

5 - TÈCNiques D'IDENTIFICACIÓ DE COMPOSTOS

5.1- MASS SPECTROMETRY (MS) (ESPECTROMETRIA DE MASSES)

Les característiques de l'espectrometria de masses han anat augmentant fins a una posició molt destacable entre tots els mètodes analítics. Sensibilitat inigualable i límits de detecció i diversitat de les aplicacions. Ex. física atòmica, física de reacció, cinètica de reacció, geocronologia, totes les formes de l'anàlisi química (Especialment en biomedicina i reaccions amb ions) i determinacions de paràmetres termodinàmics.

L'espectrometria de masses ha progressat extremadament durant l'última dècada: producció, separació i determinació d'ions, adquisició i optimització de dades, etc. Això ha comportat el desenvolupament de nous instruments i aplicacions.

(Hoffmann, E. de. i Stroobant, V., 2001. *Massspectrometry : principlesandapplications.*)

L'espectrometria de masses és sense dubte la tècnica analítica instrumental més espectacular i complexa. De la qual disposem avui en dia.

Entre les qualitats que justifiquen l'anterior afirmació podem citar:

- La seva capacitat per *identificar*. Pot identificar qualitativament i quantitativament de forma inequívoca qualsevol tipus de substància, des de àtoms o compostos simples fins a molècules extraordinàriament complexes.
- És *qualitativa i quantitativa*. No només és capaç d'identificar les substàncies analitzades, sinó que també pot quantificar i mesurar la concentració de les mateixes.
- Té una gran *sensibilitat*. Pot detectar les concentracions anomenades "ppq" (parts per quadrilió).
- És *universal i específic*. Es a dir, és capaç d'analitzar mostres sòlides, líquides o gasoses, i també pot detectar i separar una substància concreta en presència d'una matriu complexa.
- Pot proporcionar informació estructural d'una molècula específica, energia d'enllaços, informació cinètica, físico-química, quàntica...
- Subministra informació isotòpica. Pot aplicar-se per a estudis isotòpics d'isòtops estables o radiogènics.

- És una tècnica molt ràpida. Pot realitzar un espectre en dècimes de segons

(Esteban, L., 1993. *La Espectrometria de masas en imagenes*)

5.1.1- ETAPES D'UN ESPECTRÒMETRE DE MASSES

En un espectròmetre de masses podem identificar varies etapes:



Figura 6: Esquema de les etapes d'un espectròmetre de masses. Font: Esteban, L. (1993). *La Espectrometria de masas en imagenes*. ACK Editores.

- Entrada: La introducció de la mostra dins l'espectrògraf de masses es pot realitzar de maneres diverses, depenent de la naturalesa de la mostra. El dispositiu d'introducció ha d'estar dissenyat per tal de situar la mostra dins l'equip, on la pressió normalment és inferior a 10^{-6} , i vaporitzar-la en el cas que no sigui gasosa.
- Ionització: Existeixen diferents tipus d'ionització com el d'impacte electrònic (EI) i la ionització química (CI).
 1. Impacte electrònic (EI): És extensament utilitzat en l'espectrometria de masses orgànica. Aquesta tècnica de ionització funciona molt bé per a moltes molècules en fase gasosa i provoca una fragmentació de la molècula molt energètica, permetent la determinació de la seva estructura.

Les molècules d'una substància volàtil es converteixen en ions positius a l'interactuar amb feixos d'electrons generats en un filament metàl·lic escalfat a altes temperatures. L'impacte dels electrons sobre les

molècules volàtils pot també comportar la ruptura de la molècula en fragments més petits (carregats positivament).

Depenent de l'energia dels electrons que formen el feix, la fragmentació es produirà en major o menor grau. Generalment s'usen feixos d'electrons amb una energia de 70 eV, que dona lloc a una fragmentació significativa.

2. Ionització química (CI): La CI és una tècnica que produeix ions amb una intensitat més petita que el mètode "EI" comportant una fragmentació menor. D'aquesta manera, és un mètode que dona un espectre de masses amb menys fragmentació i on les molècules són reconegudes més fàcilment.

En la CI els analits s'ionitzen per la reacció amb ions de molècules de gasos de massa molecular relativament petita com el metà (com a CH_5^+), l'isobutà (com a $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$) o l'amoni (NH_4^+).

- Acceleració: Una vegada ionitzades les molècules de la mostra, en el cas d'espectròmetres de masses magnètics, les accelerem mitjançant camps magnètics que comuniquen una mateixa energia cinètica a tots els ions formats. La velocitat de cada ió dependrà de la seva massa.
- Detecció: Com en el cas de la Ionització hi ha diferents maneres d'identificar les molècules. Els més utilitzats són el de temps de volada i el de transmissió de quadrupol.
 1. Espectròmetre de masses de temps de volada (time-of-flight MS): Es basa en el temps que necessiten els ions amb massa-càrrega diferents per a recórrer una certa distància en un espai lliure de camps després d'haver rebut inicialment la mateixa energia cinètica o impuls. El temps que tarda la partícula en arribar a un detector situat a una distància coneguda es mesura, aquest temps dependrà de la relació massa càrrega (m/z). L'espectre de masses s'aconsegueix a través del senyal que rep el detector en funció del temps que arriba cada ió, i és convertit en m/z per un sistema de conversió de dades.

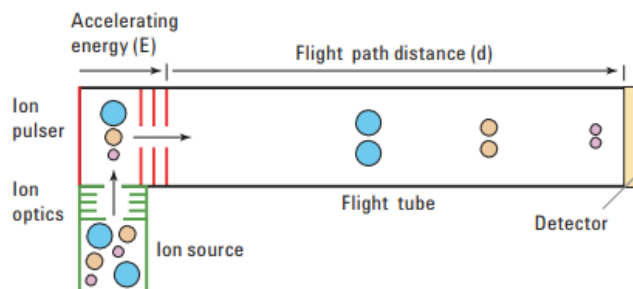


Figura 7: Anàlisi en temps de volada de ions amb diferents masses i amb la mateixa carrega. Font: <http://hpst.cz/sites/default/files/attachments/5990-9207en-time-flight-mass-spectrometry.pdf>

2. Analitzador de masses quadripolar (QMS): Consisteix en quatre varetes cilíndriques, disposades en paral·lel entre elles. Els ions són separats en el quadropol en funció de l'estabilitat de la seva trajectòria en els camps elèctrics oscil·lants que són aplicats a les varetes. En un determinat voltatge, només les molècules que oscil·len a la freqüència correcta podran passar a través del quadropol i arribar al detector.

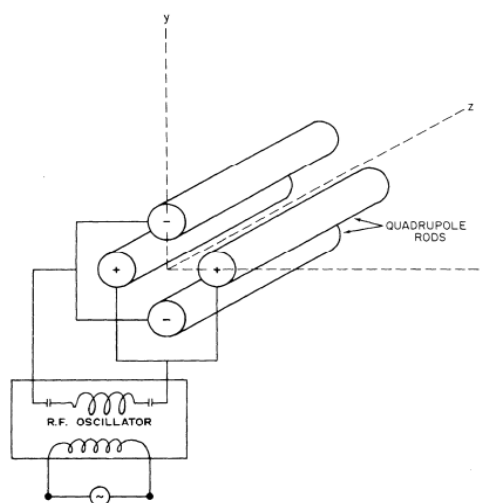


Figura 8: Anàlisi en temps de volada de ions amb diferents masses i amb la mateixa carrega. Font: http://cires1.colorado.edu/jimenez/CHEM-5181/Lect/MS3_Quad.pdf

5.2–CROMATOGRAFIA DE GASOS ACOBLADA AL'ESPECTRÒMETRE DE MASSES (GC – MS)

La cromatografia de gasos (GC) és una tècnica separativa que té la qualitat d'aconseguir la separació de mesclades molt complexes. Però una vegada separats i detectats tots els components de la mostra problema, l'única dada que obtindrem per a la identificació de cada un d'ells és el temps de retenció dels corresponents pics cromatogràfics. Aquestes dades no són suficients per a una identificació inequívoca,

sobretot quan analitzem una mescla amb un número molt elevat de components com és freqüent quan utilitzem la Cromatografia de gasos capil·lars.

Per altre part l'Espectrometria de masses (MC) pot identificar de manera casi inequívoca qualsevol substància pura, però normalment no és capaç d'identificar els components individuals d'una mescla, degut a l'extrema complexitat de l'espectre obtingut per la superposició d'espectres de diferents components.

Per aquest motiu s'associa la cromatografia de gasos (GC) i l'espectrometria de masses (MS) i donen lloc a una tècnica combinada (GC-MS) que permet la separació i identificació de mescles molt complexes.

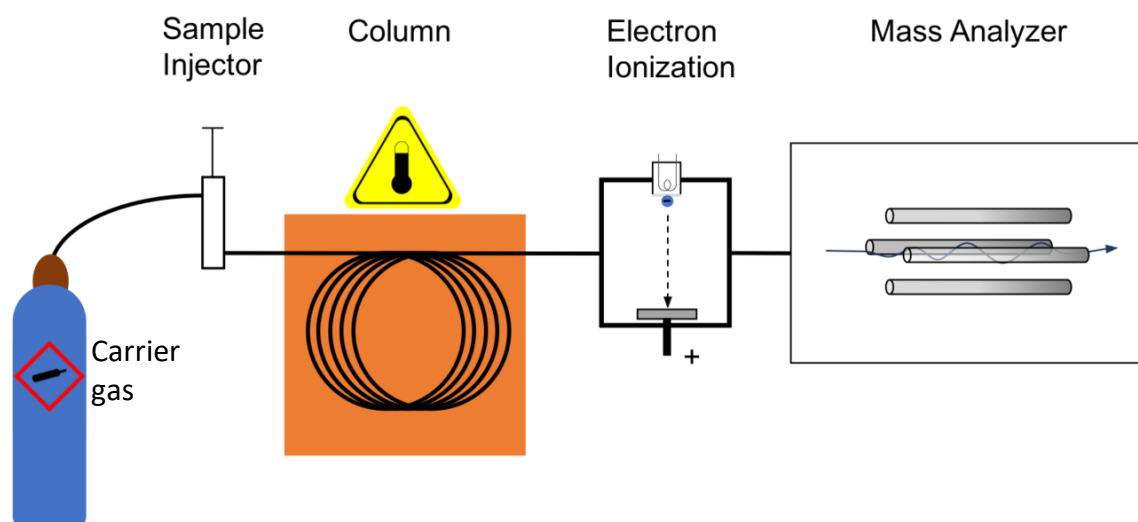


Figura 9: Esquema d'un cromatògraf de gasos acoblat a un espectrògraf de masses. Font: https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography

Com es mostra en la il·lustració 7, un cromatògraf de gasos acoblat a un espectrògraf de masses té la següent estructura.

- Carrier gas (Gas portador): El gas portador té un paper molt important i varia segons el GC usat. El gas portador ha d'estar sec, lliure d'oxigen i químicament inert. El gas portador és preescalfat i filtrat amb un tamís molecular per tal d'eliminar impureses o aigua abans de ser introduït a la columna. El més usat és l'heli ja que és molt segur i comparable a l'eficiència que té l'hidrogen, té un rang molt ampliat i és compatible amb la majoria de detectors. L'hidrogen, el nitrogen i l'argó també s'usen segons el rendiment desitjat i el detector usat. El gas portador s'usa per tal d'empènyer els components en l'injector de mostres cap a la columna GC que condueix al detector.

- Sample injector (Injector de mostres): En les tècniques modernes d'injecció, la mostra s'injecta i es vaporitza gairebé simultàniament. S'usa una micro xeringa calibrada per tal d'introduir el volum de la mostra desitjada.

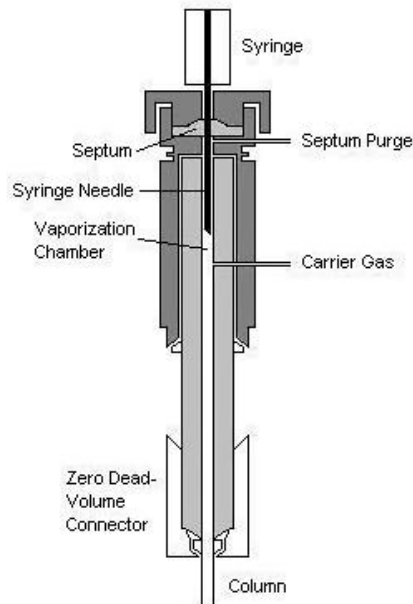


Figura 10: Esquema d'un injector de mostres. Font:

https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography

Com es pot observar en la imatge 10, la vaporització es du a terme justament després d'introduir la mostra i el gas portador que és el que empeny la mostra cap a la columna.

- Column Oven (Forn de columna): Serveix per controlar la temperatura de la columna. Pot usar-se de 2 formes diferents:
 1. Programació isotèrmica: La temperatura de la columna es manté constant durant tota l'operació. Normalment la temperatura òptima de la columna per a l'operació és el punt mig del rang d'ebullició de la mostra. Funciona millor quan aquest rang és petit.
 2. Programació de temperatura: La temperatura augmenta de forma continua a mesura que avança la separació. És una tècnica molt adequada si es treballa amb mesclures amb un ampli punt d'ebullició.

A dins del forn tenim la columna tubular, també coneguda com columna capil·lar. Aquestes poden tenir una llargada de 2 a 60 metres i estan construïdes d'acer inoxidable, vidre, silici o tefló. Degut a la seva longitud i la

necessitat d'introduir-les al forn, les columnes s'enrotllen en una forma helicoïdal.

La mescla passa a través de la columna i es va separant segons la seva polaritat o el seu pes molecular fins a arribar a l'ionització i a la detecció.



Figura 11: Columna capil·lar usada en el espectròmetre de masses. Foto pròpia.

5.3 – ESPECTRÒMETRE DE MASSES USAT

En la següent imatge es mostra l'equip usat per realitzar la separació de les mostres:

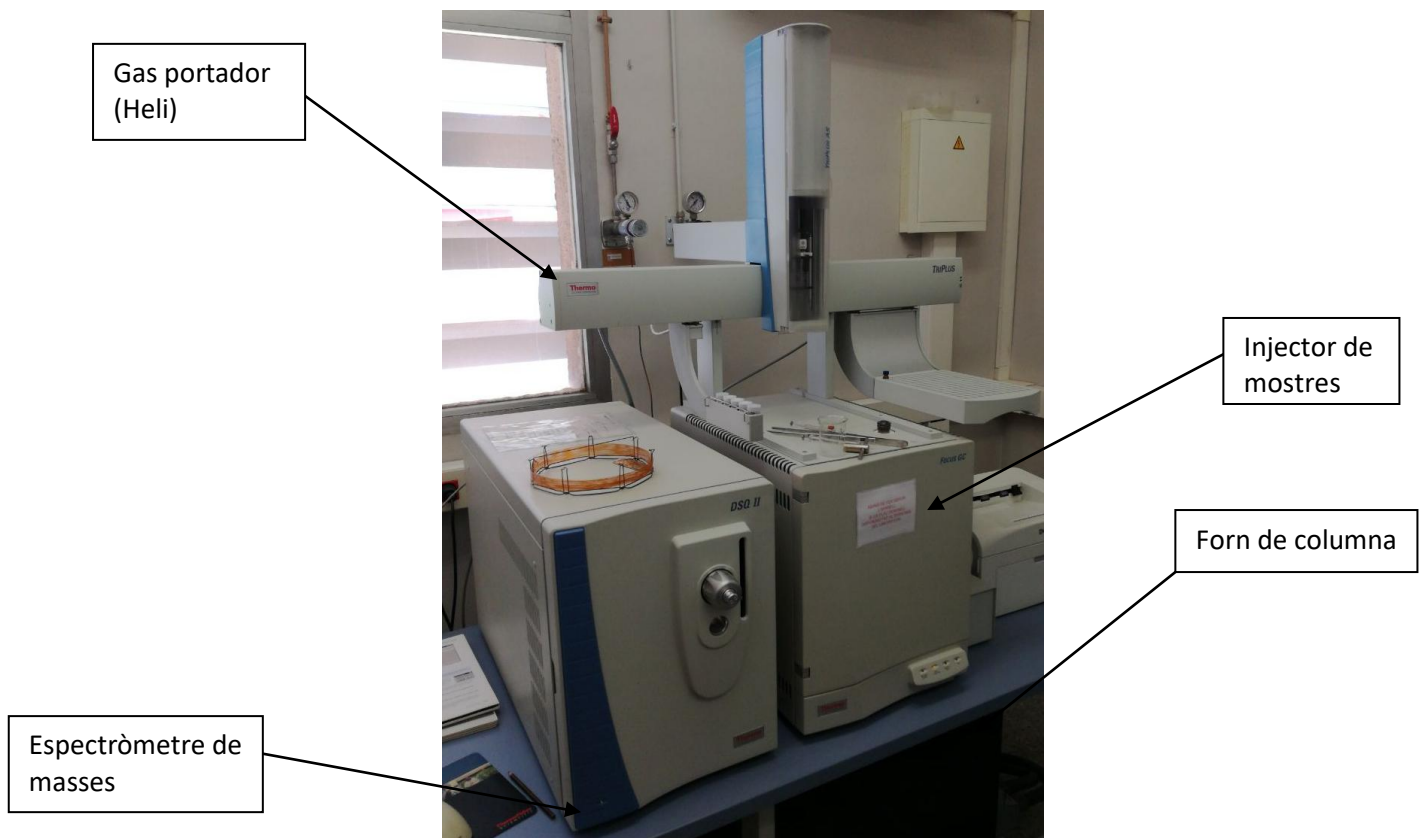


Figura 12: Espectròmetre de masses amb cromatògraf de gasos usat per separar les mostres. Foto pròpia

L'aparell en qüestió és de la marca *Thermo Fisher* iés del model DSQ II.

Aquest aparell va ser adquirit per l' Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa (EPSEM) l'any 2006 per un preu aproximat de 60.000€.

Les dades es van adquirir escombrant masses entre m/z 50-600.

El forn tubular s'usa amb programació de temperatura, és a dir, la temperatura augmenta de forma continua a mesura que avança la separació. En el nostre cas el forn avança de 60°C a 300°C a 6°C per minut. La temperatura de l' injector era de 275°C i l'energia de ionització dels analits prèviament separats va ser de 70 eV.

La columna tubular usada va ser la DB-5MS (J&M Scientific) de 30m de longitud, 0,32mm de diàmetre intern i 0.25µm de fase estacionària. Es tracta d'una columna no polar.

El detector consistia en un petit quadrupol, ja que aquest té un preu baix i ocupa poc espai, el software usat per realitzar aquest treball és l'Xcalibur.

6 – RESULTATS DELS SEDIMENTS

6.1 – COMPOSTOS IDENTIFICATS

Com ja s'ha dit a l'apartat 3.1, en el seu dia es van extreure 3 mostres, 3 de sediments i 1 d'aigua. A continuació es mostraran els compostos identificats en una de les mostres de sediments.

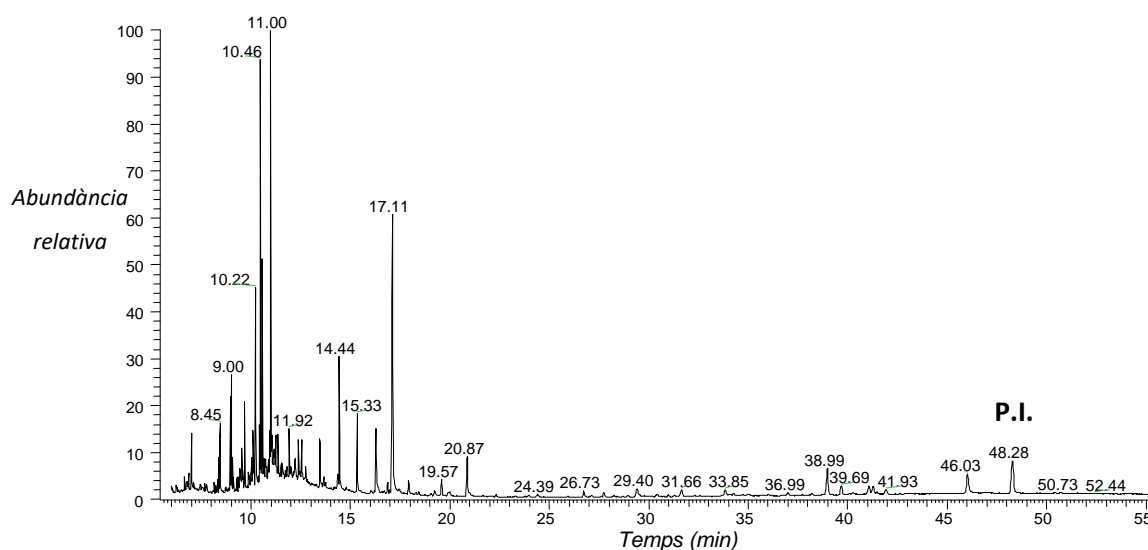


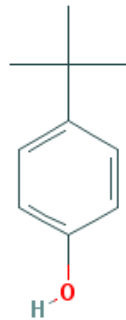
Figura 13. Imatge 13: Cromatograma d'una mostra de sediments amb temps de retenció de 6 a 65 minuts. P.I. = Patró intern. Font: Xcalibur

Cada pic del cromatograma és un compost diferent que se situa en un temps de retenció diferent. Aquests són els compostos identificats de la mostra de sediment ordenats pel temps de retenció (minuts).

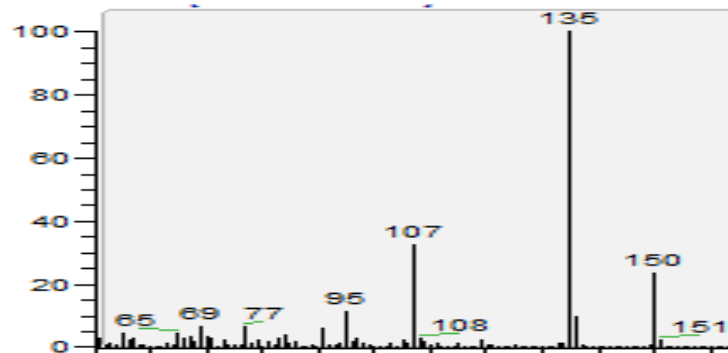
En un espectre de masses a l'eix de les abscisses (eix horitzontal) depèn de la massa/càrrega (m/z) i l'eix d'ordenades (eix vertical) depèn de l'abundància de cada pic

Totes les imatges dels espectres han sigut extretes del programari Xcalibur i totes les fórmules empíriques de la web: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

- Temps de retenció: 7.01
 - 1,4-terbutil de fenol ($C_{10}H_{14}O$) (Mm=150,22)



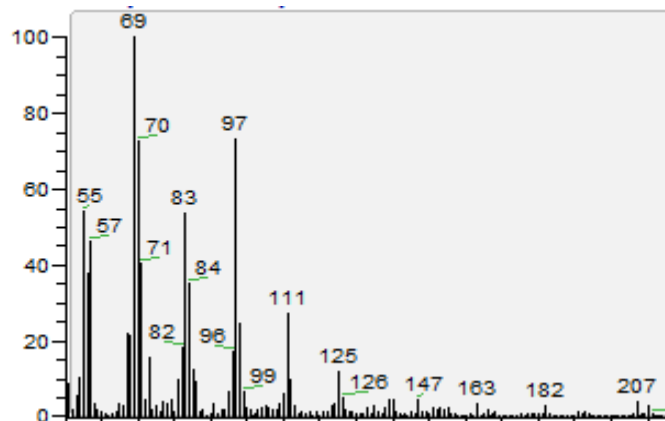
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 8,34
 - Pentadecè ($C_{15}H_{30}$) (Mm=210,40)



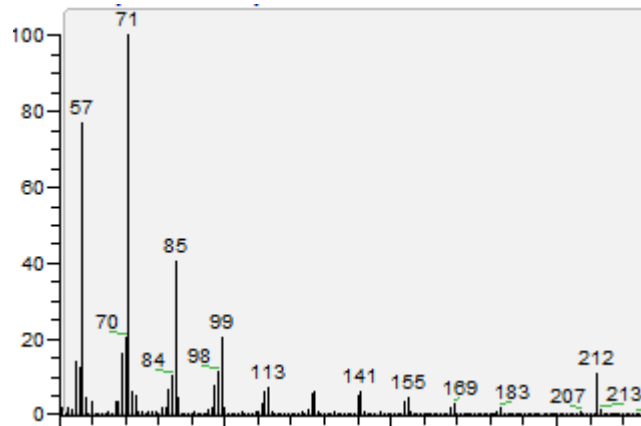
- Espectre de masses



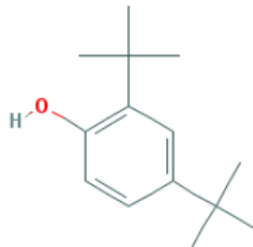
- Temps de retenció: 8,39
 - Pentadecà ($C_{15}H_{32}$) (Mm=212,40)



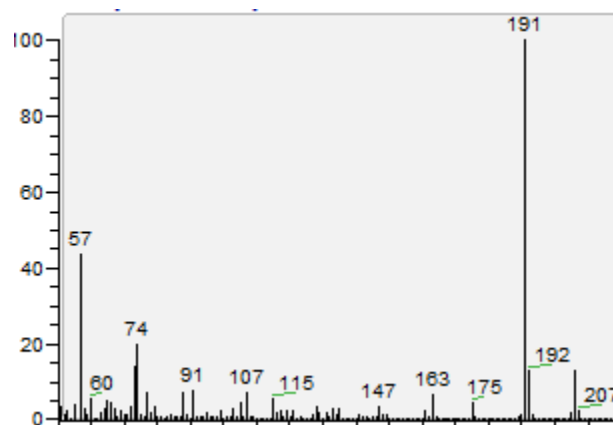
- Espectre de masses



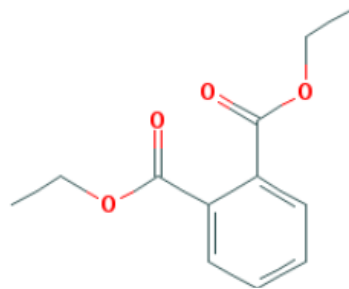
- Temps de retenció: 8,45
 - 2,4 - Diterbutilfenol ($C_{14}H_{22}O$) (Mm=206)



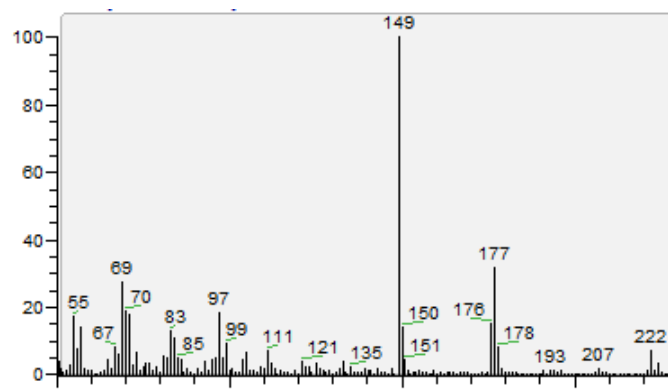
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 8,94
- Dietil Ftalat (DEP) ($C_{12}H_{14}O_4$) (Mm=222)



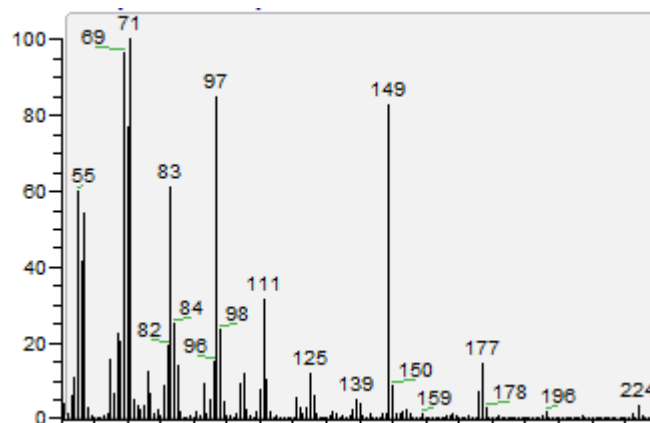
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 8,96
- Hexadecè ($C_{16}H_{32}$) (Mm=224)



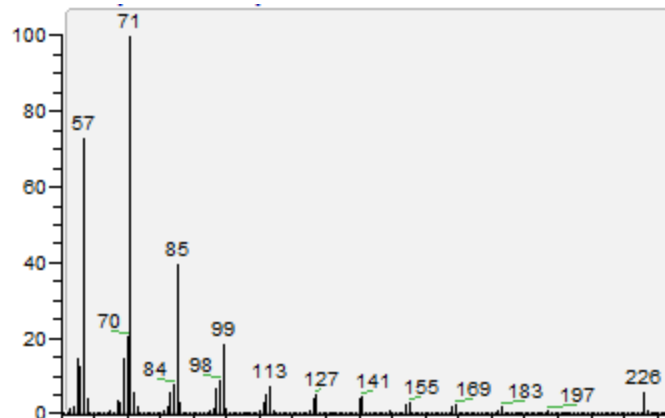
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 9,00
- Hexadecà ($C_{16}H_{34}$) (Mm=226)



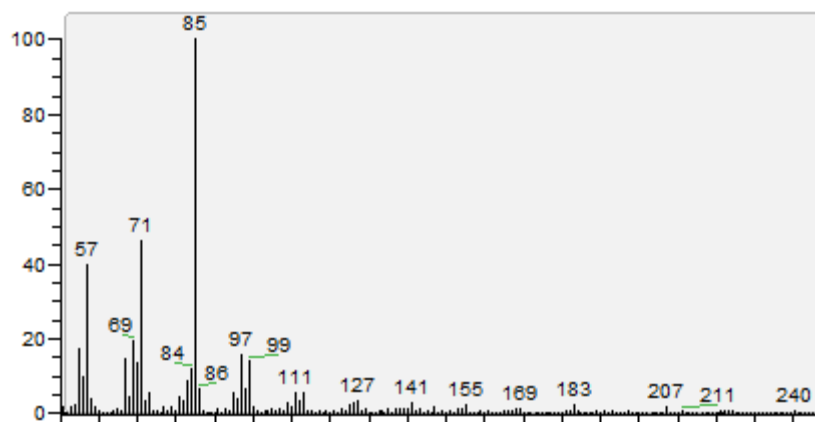
- Espectre de masses



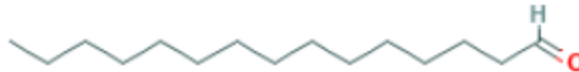
- Temps de retenció: 9,58
- Heptadecà ($C_{17}H_{36}$) (Mm=240)



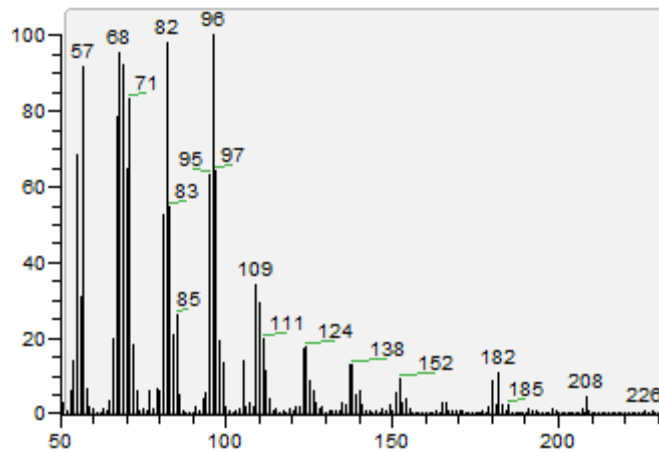
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 9,67
- Pentadecanal ($C_{15}H_{30}O$) (Mm=226)



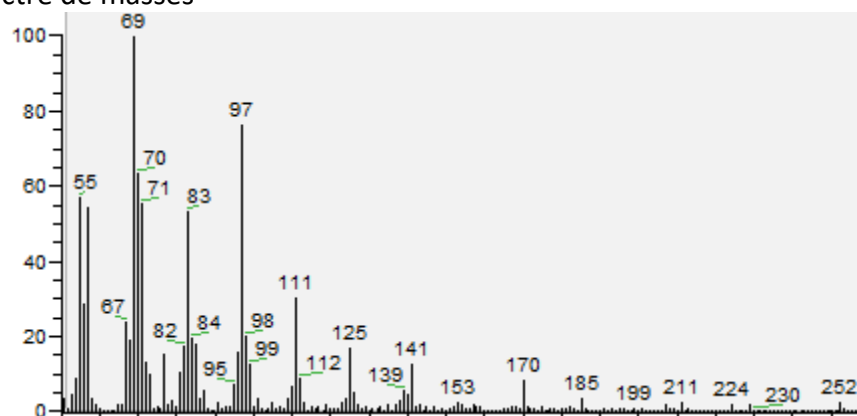
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 10,10
- Octadecè ($C_{18}H_{36}$) (Mm=252)



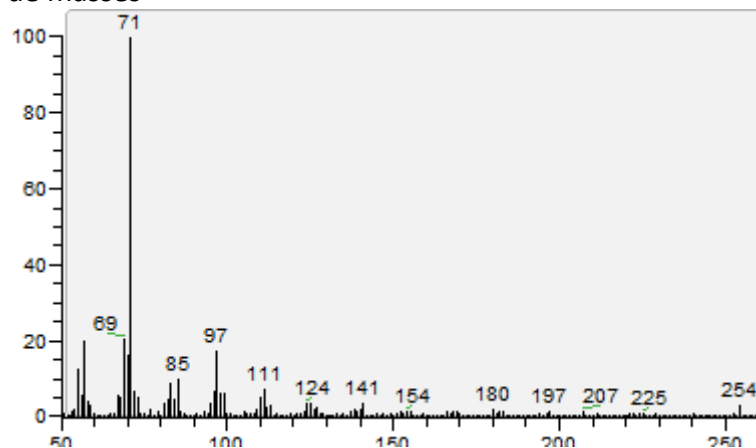
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 10,12
- Octadecà ($C_{18}H_{38}$) (Mm=254)



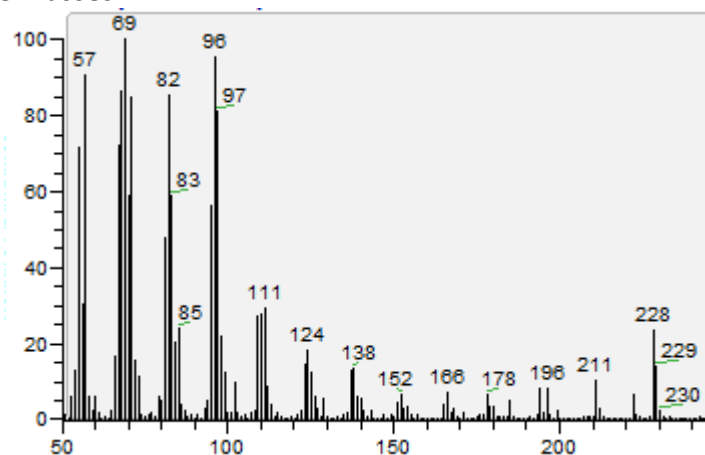
- Espectre de masses



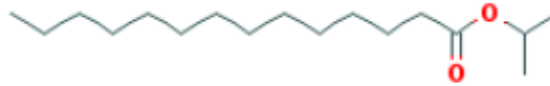
- Temps de retenció: 10,22
- Hexadecanal ($C_{16}H_{32}O$) (Mm=240)



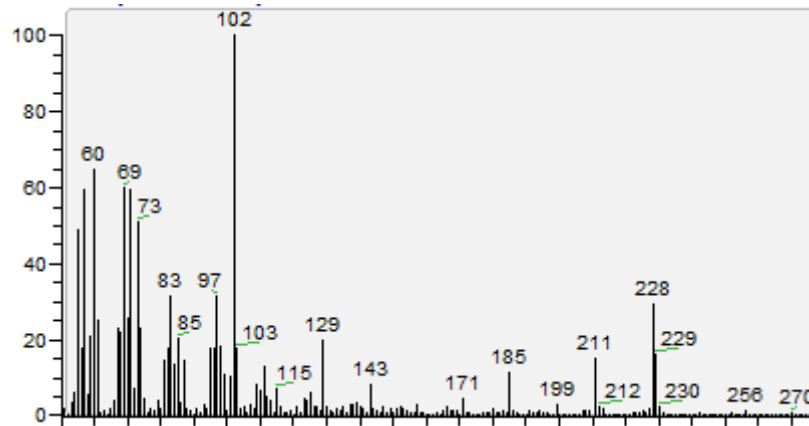
- Espectre de masses



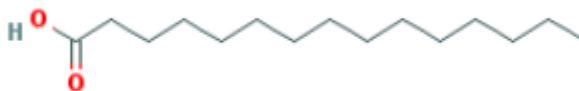
- Temps de retenció: 10,24
- Tetradecanoat d'isopropil ($C_{17}H_{34}O_2$) (Mm=270)



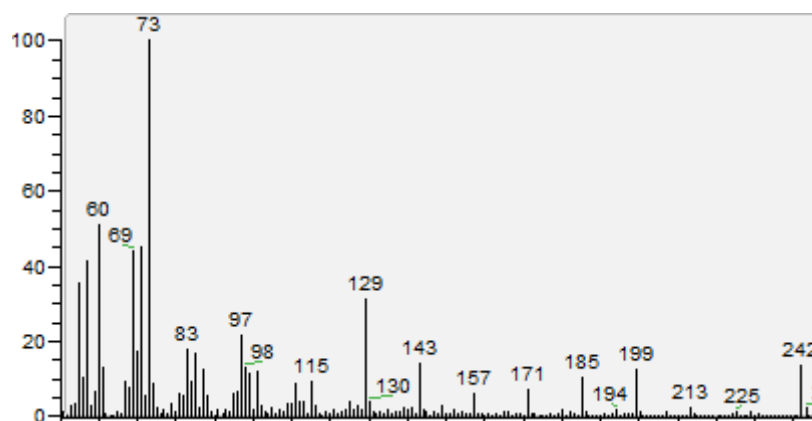
- Espectre de masses



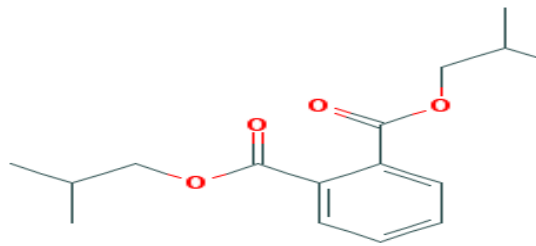
- Temps de retenció: 10,42
- Àcid pentadecanoic ($C_{15}H_{30}O_2$) (Mm=242)



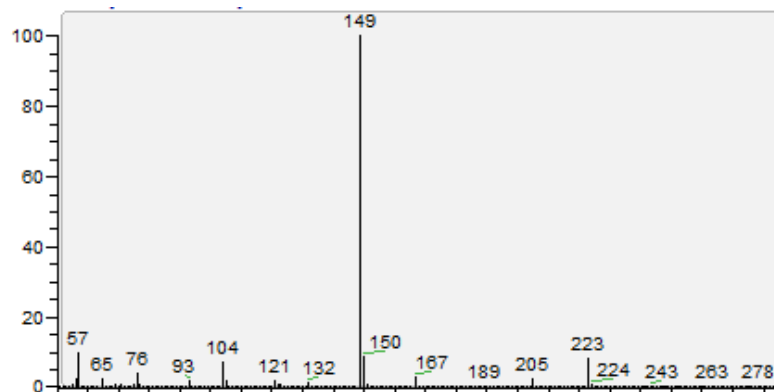
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 10,46
 - Diisobutil ftalat (DIBP) ($C_{16}H_{22}O_4$) (Mm=278)



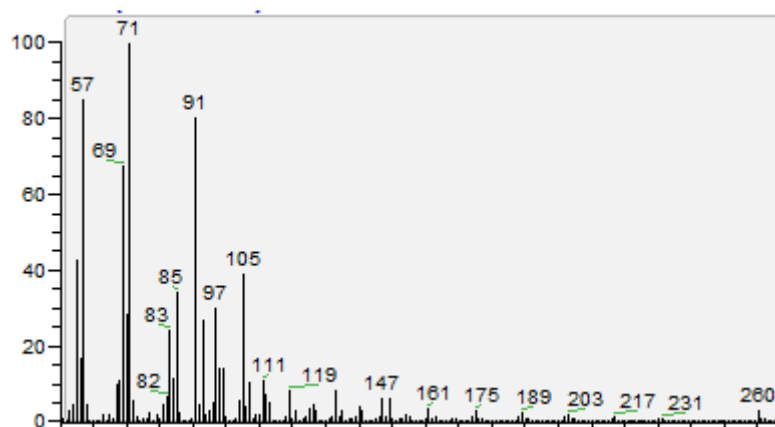
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 10,57
 - Clorohexadecà ($C_{16}H_{33}Cl$) (Mm=260)



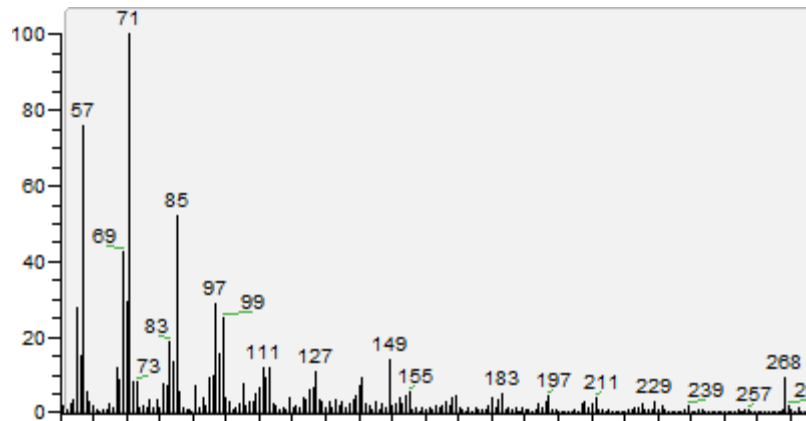
- Espectre de masses



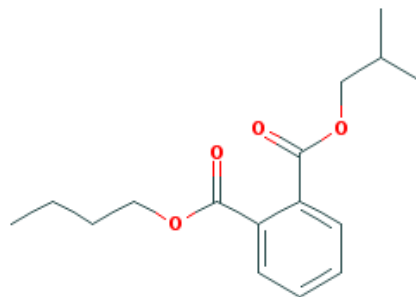
- Temps de retenció: 10,65
- Nonadecà ($C_{19}H_{40}$) (Mm=268)



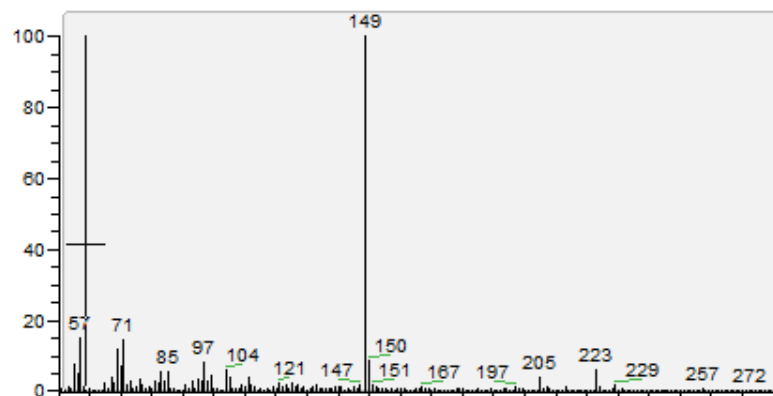
- Espectre de masses



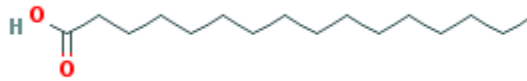
- Temps de retenció: 10,71
- Butil isobutil ftalat (BiP)($C_{16}H_{22}O_4$) (Mm=278)



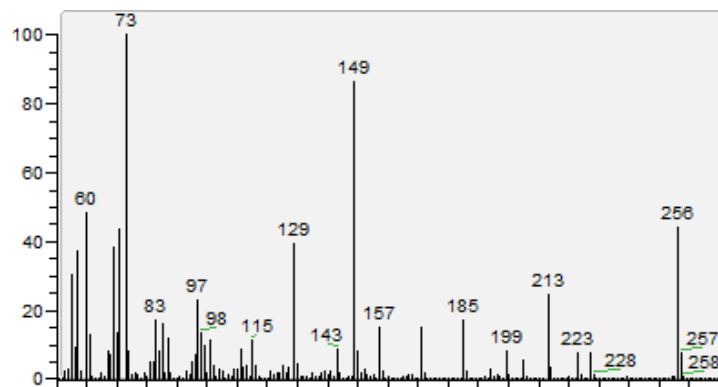
- Espectre de masses



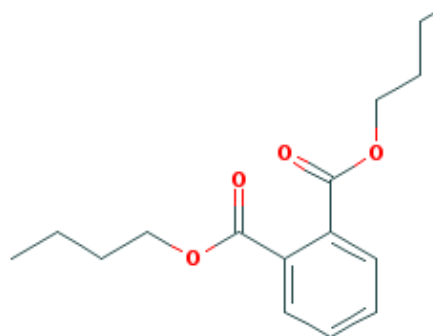
- Temps de retenció: 10,98
 - Àcid hexadecanoic ($C_{16}H_{32}O_2$) (Mm=256)



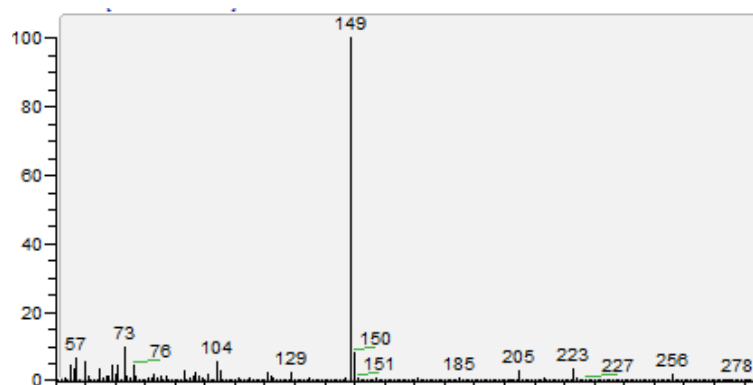
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 11,00
 - Dibutil ftalat (DBP)($C_{16}H_{22}O_4$) (Mm=278)



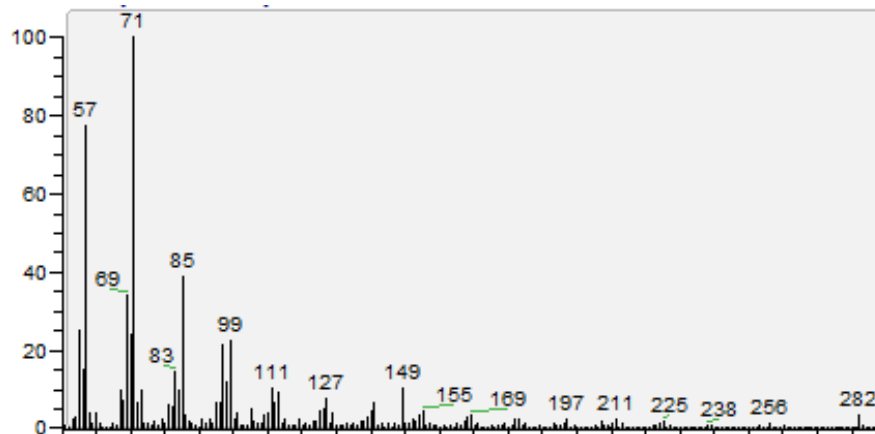
- Espectre de masses



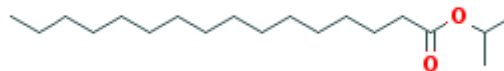
- Temps de retenció: 11,23
- Eicosà ($C_{20}H_{42}$) (Mm=282)



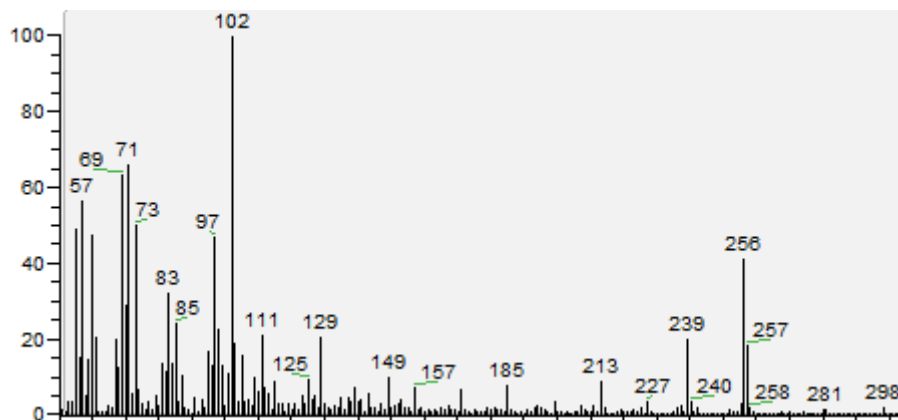
- Espectre de masses



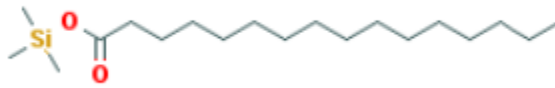
- Temps de retenció: 11,36
- Hexadecanoat d'isopropil ($C_{19}H_{38}O_2$) (Mm=298)



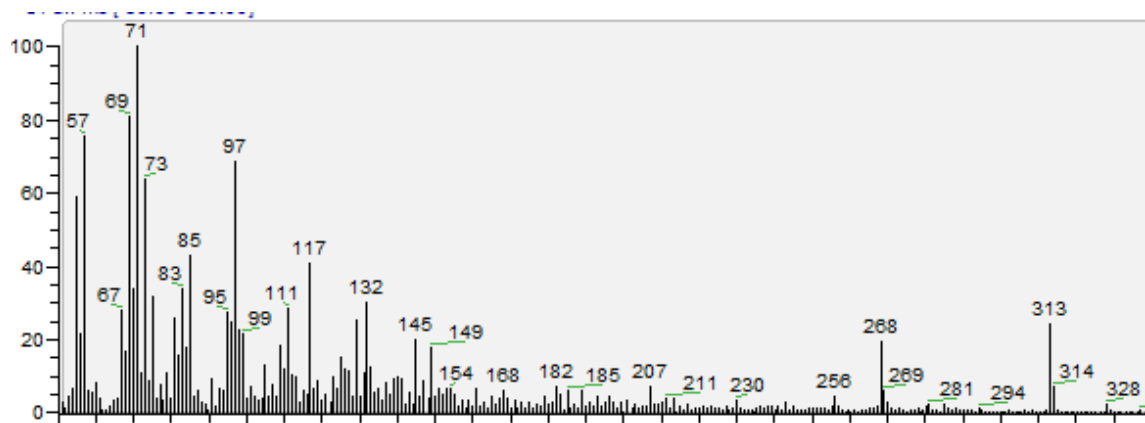
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 11,49
- Hexadecanoat de trimetilsilil ($C_{19}H_{40}O_2Si$) (Mm=328)



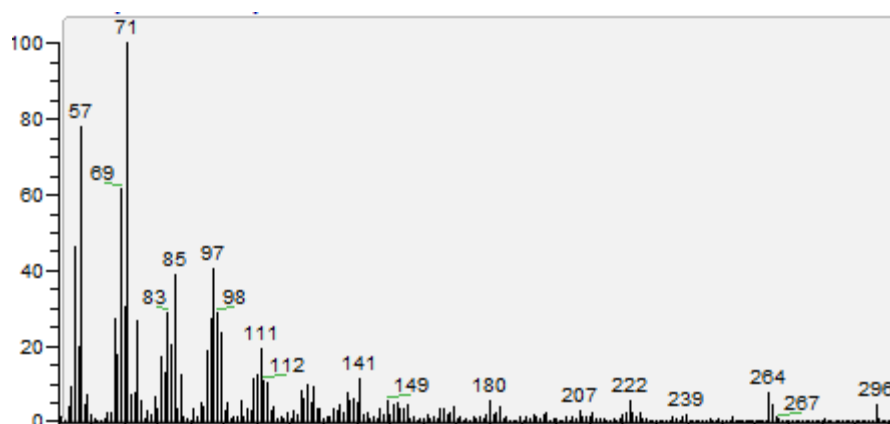
- Espectre de masses



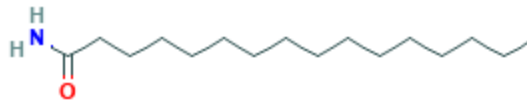
- Temps de retenció: 11,92
- Heneicosà ($C_{21}H_{44}$) (Mm=296)



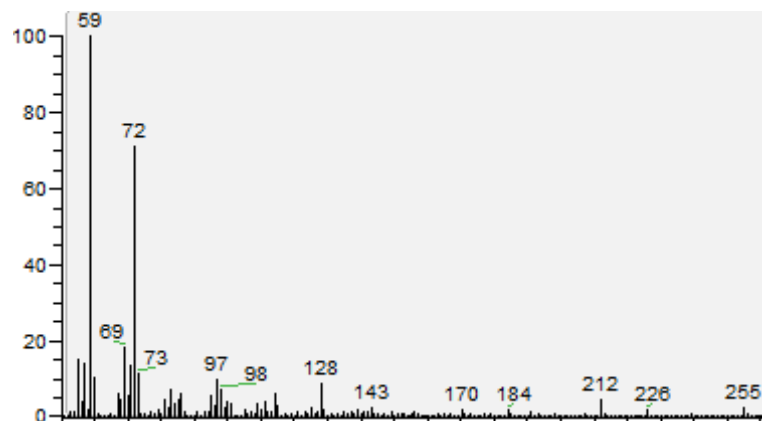
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 12,55
- Palmitamida ($C_{16}H_{33}NO$) (Mm=255)



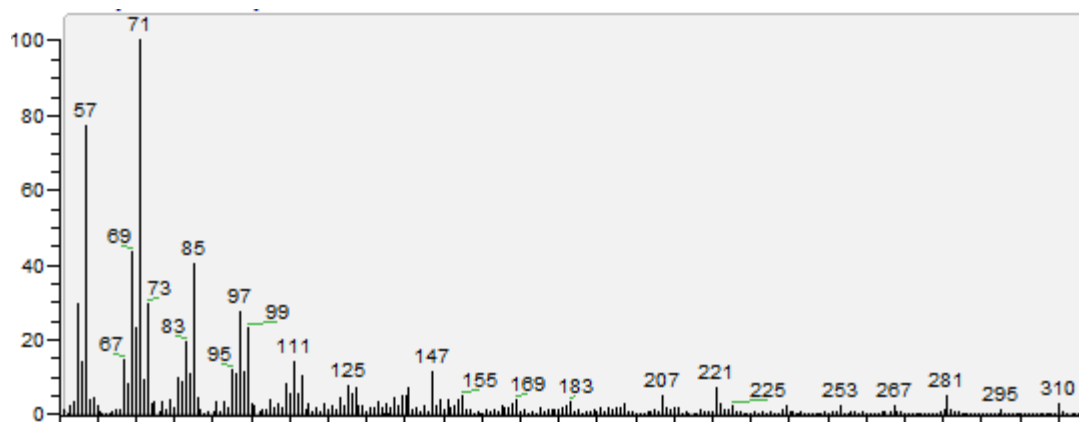
- Espectre de masses



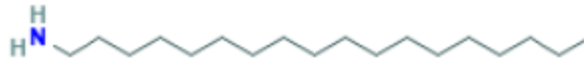
- Temps de retenció: 12,55
- Docosà ($C_{22}H_{46}$) (Mm=310)



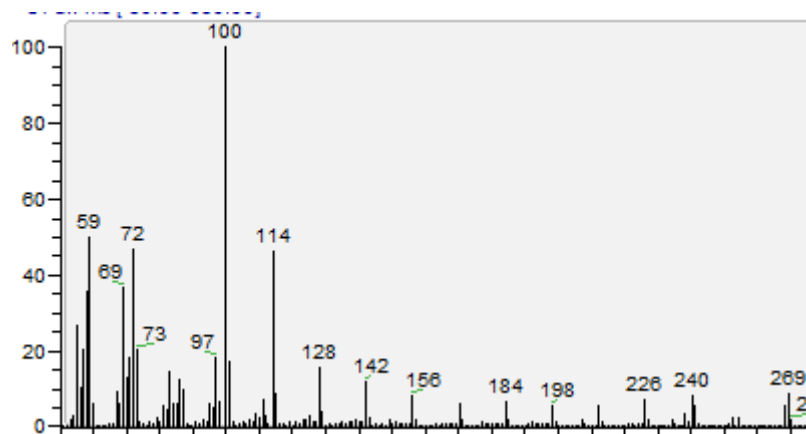
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 13,46
- Estearamina ($C_{18}H_{39}N$) (Mm=269)



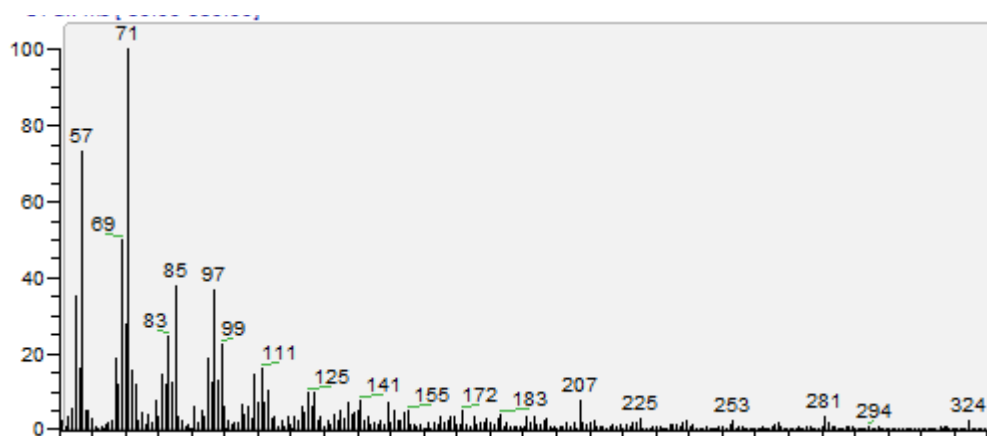
- Espectre de masses



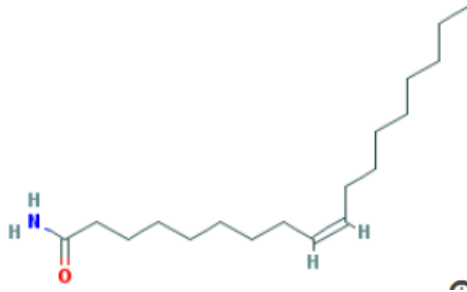
- Temps de retenció: 13,75
- Tricosà ($C_{23}H_{48}$) (Mm=324)



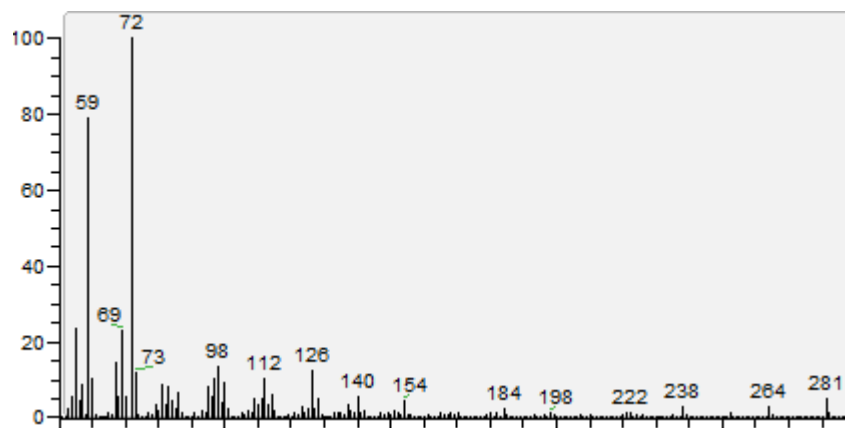
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 14,44
- 9-Oleamida ($C_{18}H_{35}NO$) (Mm=281)



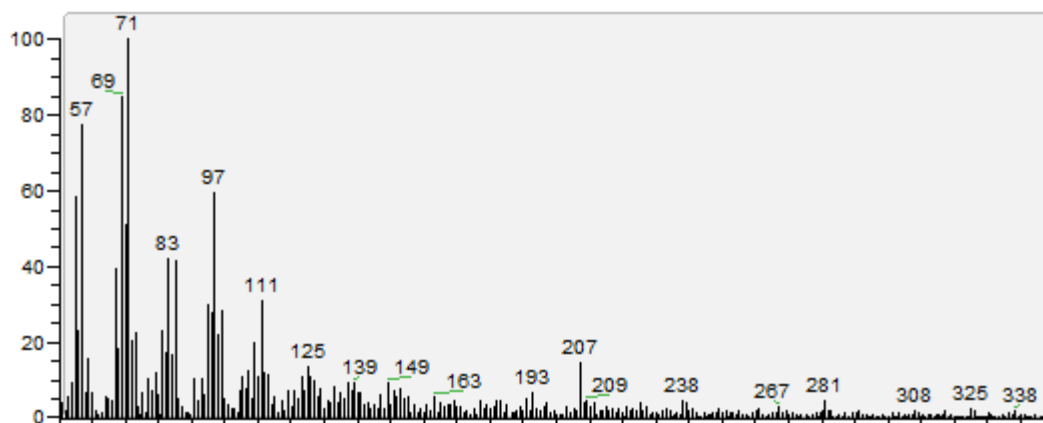
- Espectre de masses



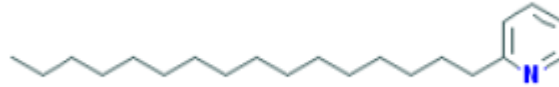
- Temps de retenció: 14,95
- Tetracosà ($C_{24}H_{50}$) (Mm=338)



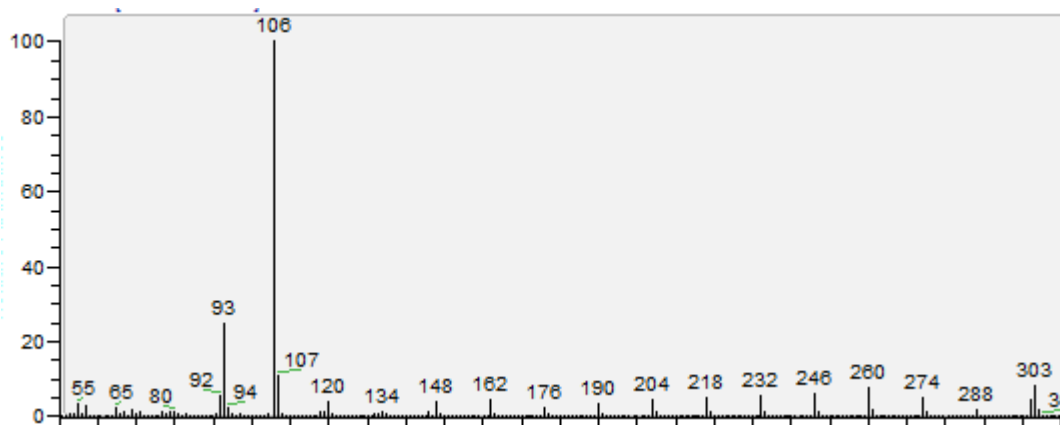
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 15,33
 - 2-hexadecil piridina ($C_{21}H_{37}N$) (Mm=303)



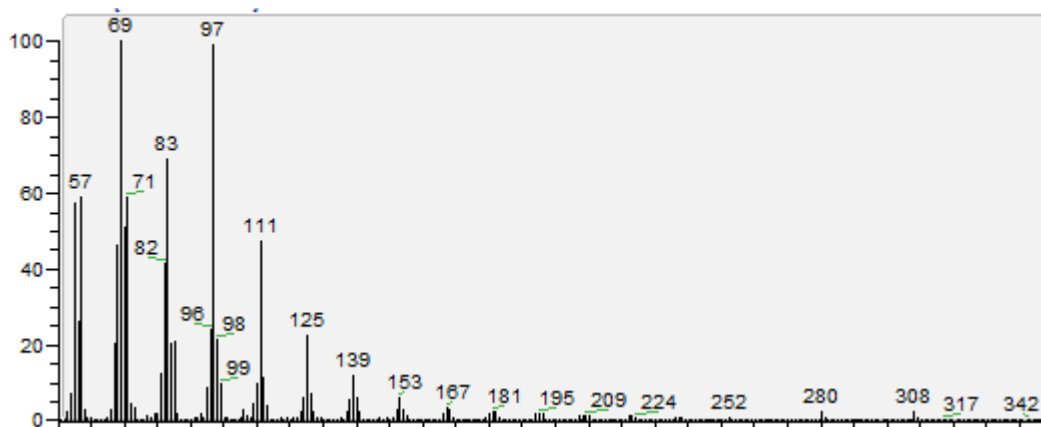
- Espectre de masses



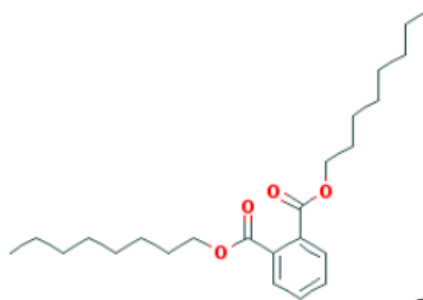
- Temps de retenció: 16,28
 - Tricosanol ($C_{23}H_{48}O$) (Mm=340)



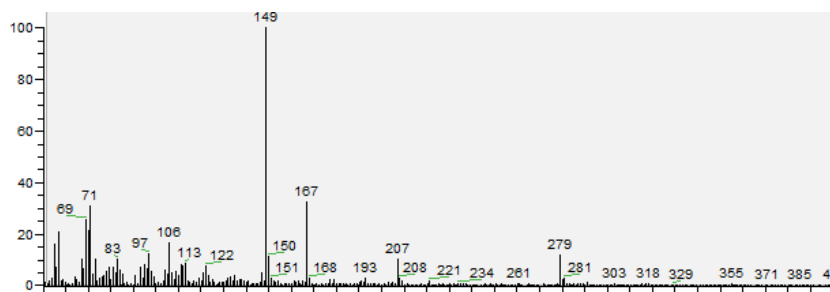
- Espectre de masses



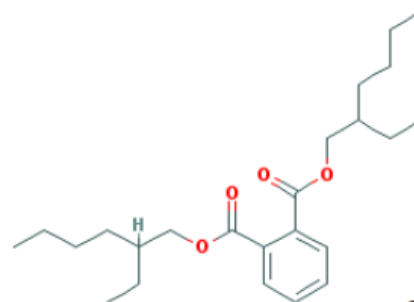
- Temps de retenció: 16,83
- Dioctil ftalat ($C_{24}H_{38}O_4$) (Mm=390)



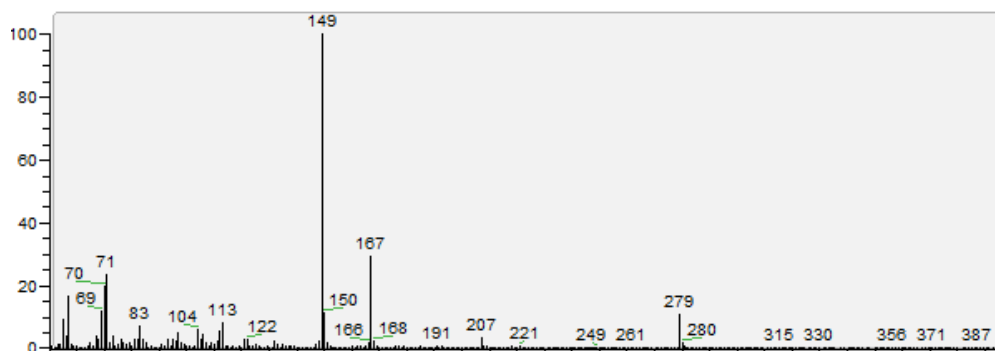
- Espectre de masses



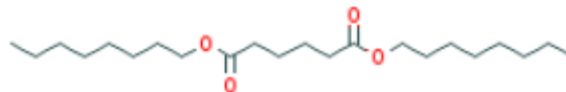
- Temps de retenció: 16,87
- Dietilhexil ftalat "DEHP" ($C_{24}H_{38}O_4$) (Mm=390)



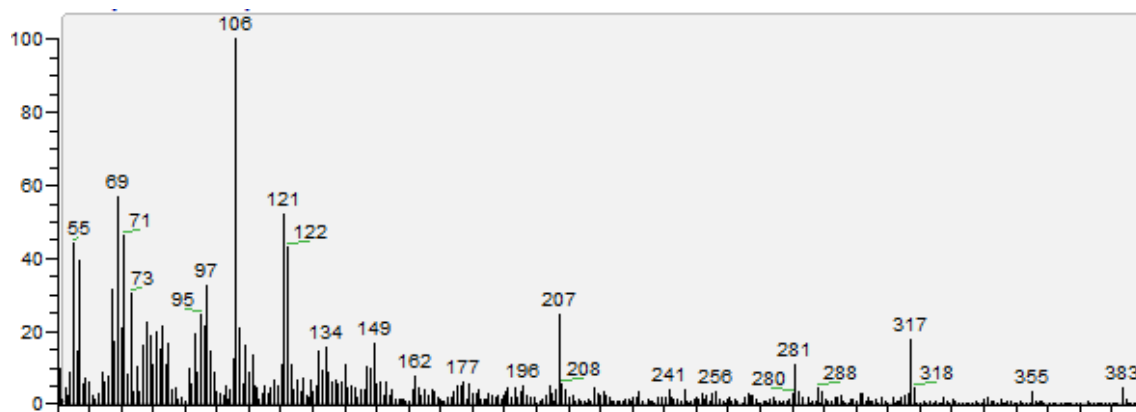
- Espectre de masses



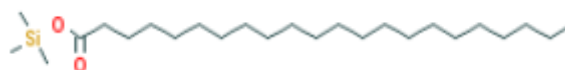
- Temps de retenció: 17,79
- Adipat de dioctil ($C_{22}H_{42}O_4$) (Mm=370)



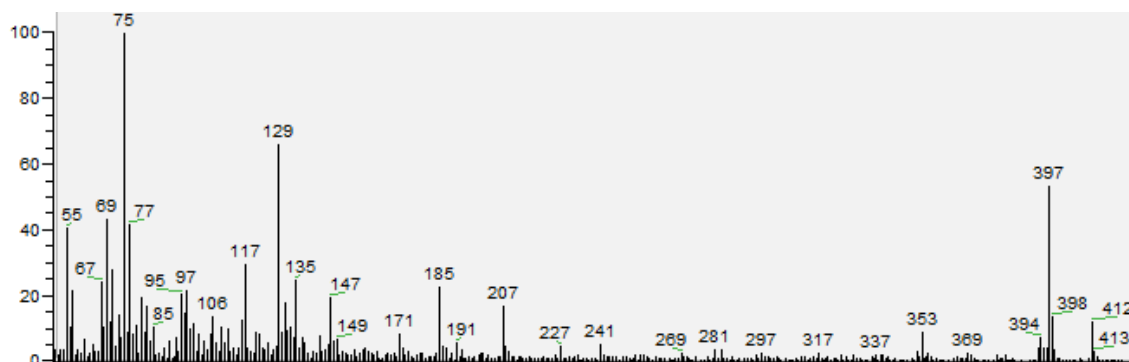
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 19,23
- Docosanoat de trimetilsilil ($C_{22}H_{52}O_2Si$) (Mm=412)



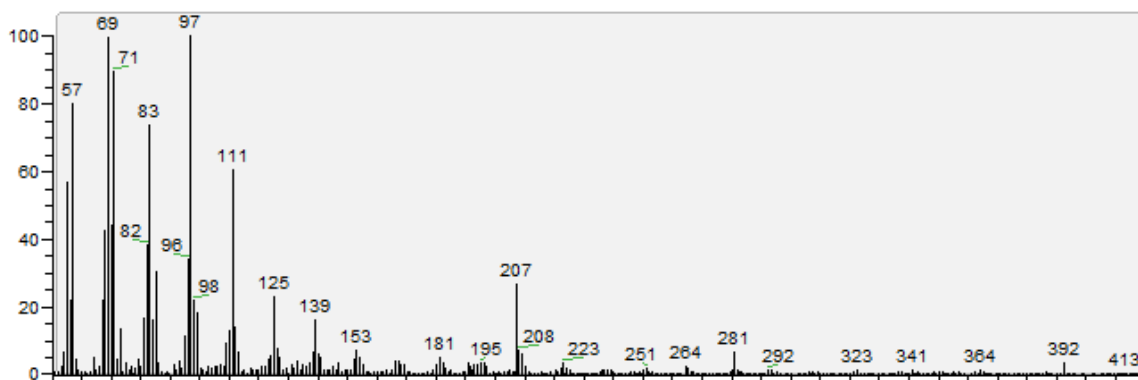
- Espectre de masses



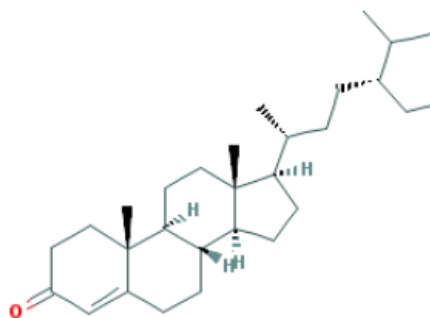
- Temps de retenció: 29,40
- Octacosanol ($C_{28}H_{58}O$) (Mm=410)



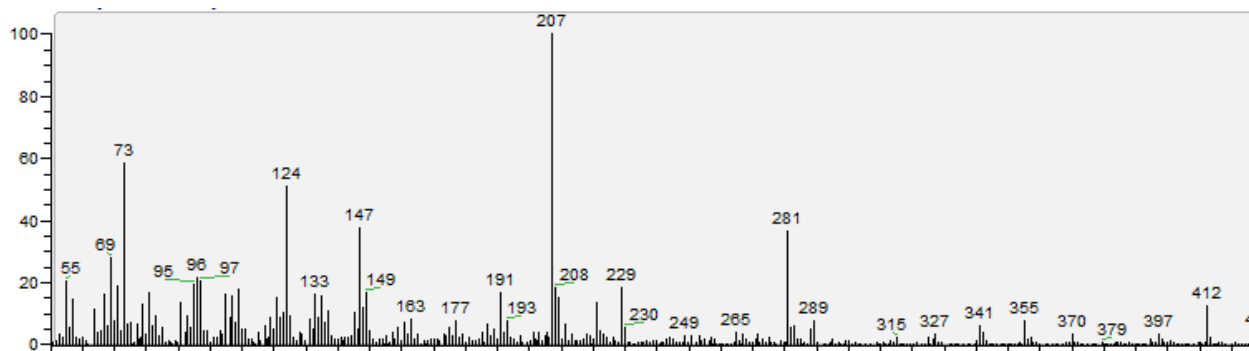
- Espectre de masses



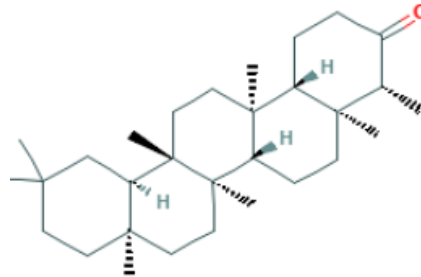
- Temps de retenció: 36,99
- Estigmast-4-en-3-ona ($C_{29}H_{48}O$) (Mm=412)



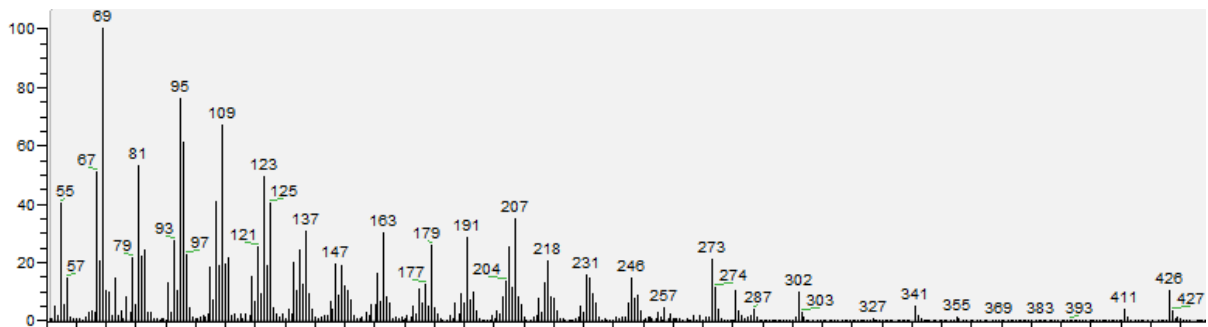
- Espectre de masses



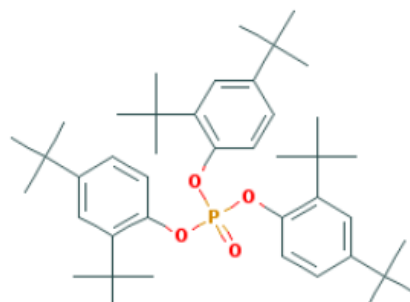
- Temps de retenció: 38,99
- Friedelina ($C_{30}H_{50}O$) (Mm=426)



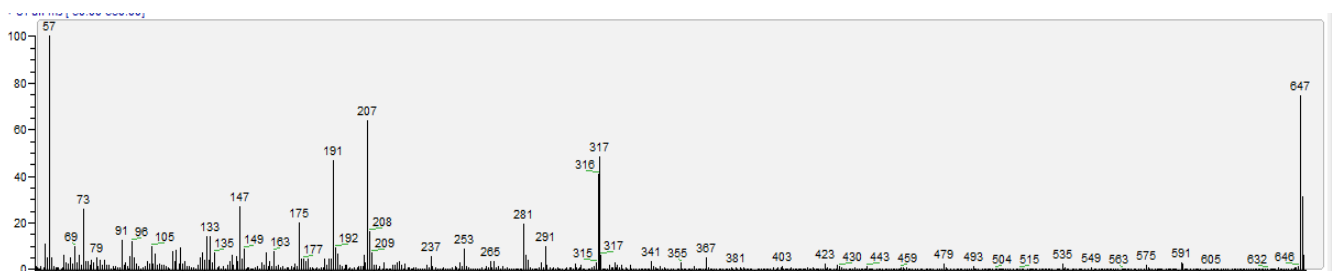
- Espectre de masses



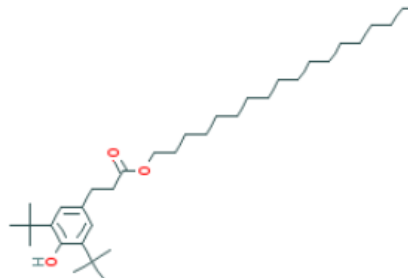
- Temps de retenció: 41,27
- Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfat ($C_{42}H_{63}PO_4$) (Mm=662)



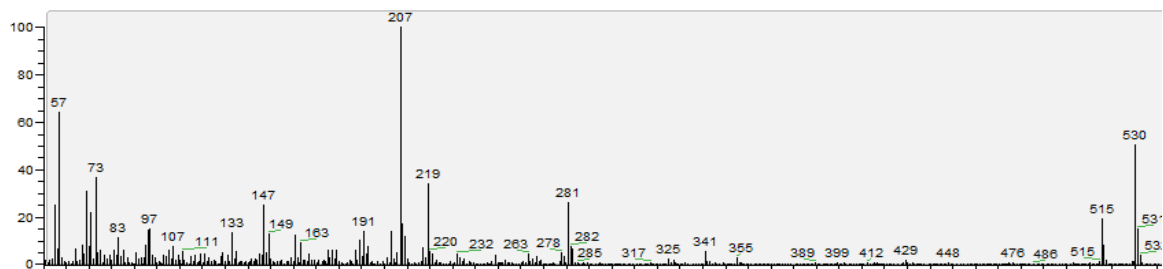
- Espectre de masses



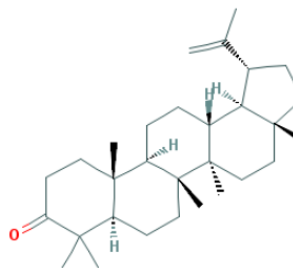
- Temps de retenció: 41,93
- IRGANOX 1076 (C₃₅H₆₂O₃) (Mm=530)



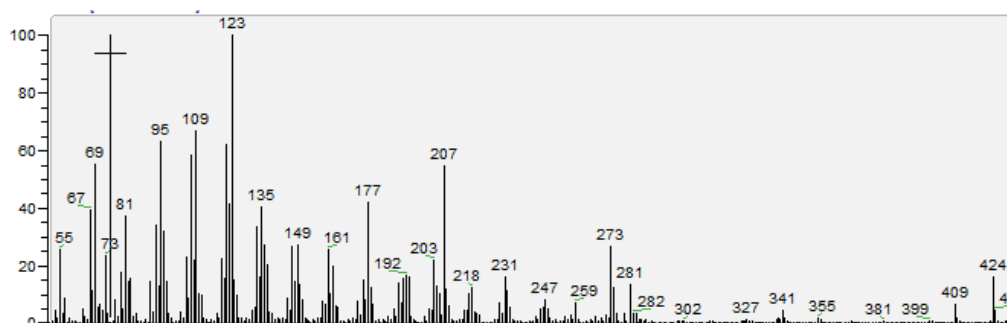
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 48,28
- Lupenona (Isomer) (C₃₀H₄₈O) (Mm=424)



- Espectre de masses



Aquests 41 compostos són els que s'han pogut identificar de la mostra. Cal remarcar que a la mostra hi ha molt més de 41 compostos però no en tots ha sigut possible la seva identificació.

6.2 – CLASSIFICACIÓ DELS COMPOSTOS

Una vegada identificats els compostos de la mostra procedirà a la classificació. Primerament seran classificats en naturals o artificials, a continuació els artificials seran catalogats en contaminants i no contaminants.

Naturals:

- ALCANS:
 - Pentadecà
 - Hexadecà
 - Heptadecà
 - Octadecà
 - Nonadecà
 - Eicosà
 - Heneicosà
 - Docosà
 - Tricosà
 - Tetracosà

- ALQUENS:
 - Pentadecè
 - Hexadecè
 - Octadecè

- ALCANOLS:
 - Tricosanol
 - Octacosanol

- ÀCIDS ALCANOICS:
 - Àcid pentadecanoic
 - Àcid hexadecanoic
 - Àcid hexadecanoic sililat (Hexadecanoat de trimetilsilil)
 - Àcid docosanoic sililat (Docosanoat de trimetilsilil)

- ALCANALS:
 - Pentadecanal

- Hexdecanal
- TRITERPENOIDES:
 - Estigmast-4-en-3-ONA (tetraciclics)
 - Lupenona (Lupenoide)

Artificials:

- Terbutil de fenol
- Diterbutil fenol
- Dietil ftalat
- Tetradecanoat d'isopropil
- Diisobutil ftalat
- Butilisobutil ftalat
- Dibutil ftalat
- Hexadecanoat d'isopropil
- Dioctil ftalat
- DEHP "FTALAT"
- Adipat de dioctil
- tris(2,4-ditert-butilphenil)fosfat
- Irganox 1076
- Clorohexadecà

Compostos nitrogenats:

Aquests compostos són molt habituals tan en la natura com en la indústria, per tant no tenen per que ser considerats contaminants o naturals.

- Palmitamida
- Estearamina
- Oleamida
- Hexadecil piridina

6.3 – QUANTIFICACIÓ DELS COMPONENTS

Per quantificar les mostres el pla inicial era usar el patró intern (Friedelina), sabent la quantitat inicial que vam afegir de friedelina i l'àrea d'aquesta al cromatograma hauríem anat trobant les quantitats de tots els altres elements.

El problema és que al cap de romandre 14 anys al congelador molts elements, possiblement la friedelina també, s'han anat oxidant i reduint, fins al punt que han

desaparegut alguns compostos habituals i ha aparegut algun altre compost derivats dels altres. Per aquest motiu considerem que el mètode del Patró intern no és el més adient per a aquest treball.

Per a quantificar les mostres usarem una eina proporcionada pel programa *Xcalibur*, aquesta eina consisteix en que el programa et dona l'àrea d'un pic específic. Mitjançant això podrem obtenir els percentatges dels components en la mostra.

Prenent totes les àrees de cada pic obtindrem una taula com la següent (Taula 1),

Taula 1. Identificació dels compostos extrets de la primera mostra de sediments i percentatge que representen

Component	Àrea	Percentatge
Terbutil de fenol	42423478	1.63
Pentadecè	8262681	0.32
Pentadecà	22023634	0.84
Diterbutilfenol	81740191	3.13
Dietil ftalat (DEP)	3182805	0.12
Hexadecè	63188638	2.42
Hexadecà	76737158	2.94
Heptadecà	8008385	0.31
Pentadecanal	53286861	2.04
Octadecè	14300765	0.55
Octadecà	14459307	0.55
Hexadecanal	113474436	4.35
Tetradecanoat d'isopropil	22124166	0.85
Àcid pentadecanoic	42956195	1.65
Diisobutil ftalat (DIBP)	296169323	11.36
Clorohexadecà	158403027	6.08
Nonadecà	26485807	1.02
Butil isobutil ftalat (BiP)	17667798	0.68
Àcid hexadecanoic	151756293	5.82
Dibutil ftalat (DBP)	400484783	15.36
Eicosà	30286123	1.16
Hexadecanoat d'isopropil	30522277	1.17
Hexadecanoat de trimetilsilil	13151662	0.50
Heneicosà	40357575	1.55
Palmitamida	32661168	1.25
Docosà	13243254	0.51
Estearamina	66568269	2.55
Tricosà	10666273	0.41

Oleamida	158973208	6.10
Tetracosà	2017862	0.08
2-hexadecil piridina	112777299	4.33
Tricosanol	129346337	4.96
Diocil ftalat	10821814	0.42
DEHP "ftalat"	7025490	0.27
Adipat de dioctil	1339326	0.05
Docosanoat de trimetilsilil	14099773	0.54
Octacosanol	33237062	1.27
Estigmast-4-en-3-ona	11112134	0.43
Friedelina	92644617	3.00
Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfat	22637028	0.87
IRGANOX 1076	17554446	0.67
Lupenona	139253506	5.34
Σ	2607432234	100.00

Si apliquem aquests percentatges a les famílies de l'apartat 6.3:

- NATURALS → 40,11%
 - Alcans → 9,29%
 - Alquens → 3,29%
 - Alcanols → 6,23%
 - Àcids alcanòics → 9,14%
 - Alcanals → 6,39%
 - Triterpenoides → 5,77%
- ARTIFICIALS → 42,66%
- COMPOSTOS NITROGENATS → 14,23%

Cal destacar que la suma dona un 97% de la mostra coneguda. L'altre 3% és la friedelina, que al ser el patró intern no entra a cap família.

Si agafem l'àrea de tot el cromatograma tindrem la següent àrea: 6968890697. Si comparem aquest nombre amb el sumatori de totes les àrees de mostres conegudes (2607432234) sabrem que hem reconegut un 37,5% de la mostra total, tota la resta són elements desconeguts. Aquests nombres són aproximats, ja que el mètode per obtenir àrees de l'Xcalibur és molt visual i limitat.

Com s'ha dit en la part teòrica, es van recollir 3 mostres de sediments. A continuació mostro els resultats de les 2 mostres restants (Taula 2):

6.4 –MOSTRA DE SEDIMENTS Nº 2

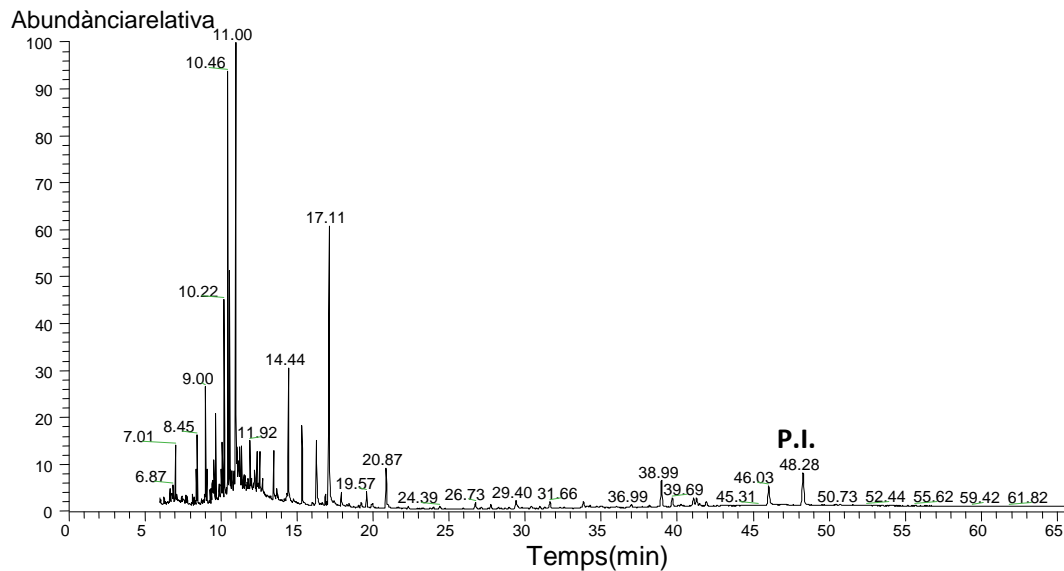


Figura 14: Cromatograma de la segona mostra de sediments amb temps de retenció de 6 a 65 minuts.
P.I. = Patró intern. Font: Xcalibur

Taula 2. Identificació dels compostos extrets de la segona mostra de sediments i percentatge que representen

Component	Àrea	Percentatge
Terbutil de fenol	39639594	1.50
Pentadecè	3289497	0.12
Pentadecà	16583736	0.63
Diterbutilfenol	171043022	6.45
Dietil Ftalat (DEP)	93768832	3.54
Hexadecà	20424442	0.77
Heptadecà	26500573	1.00
Pentadecanal	16039456	0.60
Àcid tetradecanoic	36653418	1.38
Octadecè	49514025	1.87
Octadecà	27765387	1.05
Hexadecanal	85060678	3.21
Tetradecanoat		
d'isopropil	4939266	0.19
Àcid pentadecanoic	18911455	0.71
Diisobutil ftalat	226098141	8.53

(DIBP)		
Clorohexadecà	61396850	2.32
Nonadecà	63267990	2.39
Butil isobutil ftalat (BiP)	33023652	1.25
Àcid hexadecenoic	64097391	2.42
Àcid hexadecanoic	276283891	13.66
Dibutil ftalat (DBP)	720674359	23.94
Eicosà	40748340	1.54
Hexadecanoat d'isopropil	30662013	1.16
Hexadecanoat de trimetilsilil	22485988	0.85
Heneicosà	22681772	0.86
Àcid octadecanoic	35887351	1.35
Palmitamida	15234608	0.57
Docosà	18607126	0.70
Estearamina	12727043	0.48
Tricosà	7519139	0.28
Oleamida	127462721	4.81
Tetracosà	9678780	0.37
Tricosanol	72196738	2.72
Diocil ftalat	26399919	1.00
DEHP "ftalat"	5887191	0.22
Docosanoat de trimetilsilil	17679778	0.67
Octacosanol	10301849	0.39
Estigmast-4-en-3- ona	12006685	0.45
Friedelina	72955428	2.75
Tris(2,4-ditert- butilfenil)fosfat	21043362	0.79
IRGANOX 1076	14209736	0.54
Σ	2651351222	100.00

Si agrupem per famílies aquests resultats tindrem:

- NATURALS →39,07%
 - Alcans →9,58%
 - Alquens →1,99%

- Alcanols → 5,43%
- Àcids alcanoics → 17,80%
- Alcanals → 3,81%
- Triterpenoides → 0,45%

- ARTIFICIALS → 52,32%

- COMPOSTOS NITROGENATS → 5,86%

Com en la primera mostra, per arribar al 100% de les mostres hauríem d'incloure la friedelina, que al ser el patró intern, no està catalogada dins de cap família.

En aquest cas l'àrea de tot el cromatograma és 6063150757, que si ho comparem amb 2651351222 de l'àrea de components coneguts obtindrem que hem reconegut un 43,72% del total de la mostra.

6.5 - MOSTRA DE SEDIMENT N°3

Abundància relativa

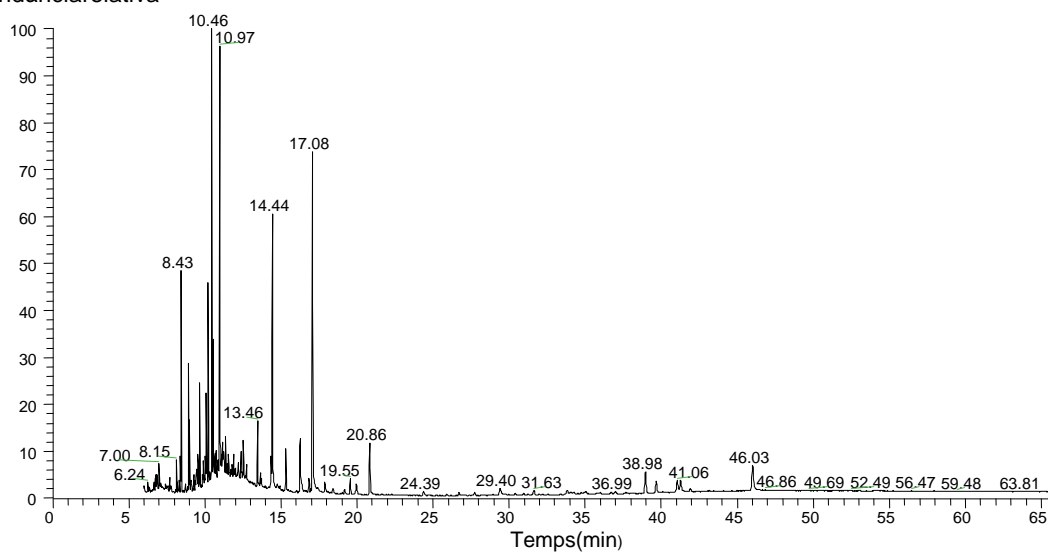


Figura 15: Cromatograma de la tercera mostra de sediments amb temps de retenció de 6 a 65 minuts. Font: Xcalibur

Taula 3. Identificació dels compostos extrets de la tercera mostra de sediments i percentatge que representen

Component	Àrea	Percentatge
Terbutil de fenol	17381216	0.81
Pentadecè	7762230	0.36

Pentadecà	18234148	0.85
Diterbutilfenol	119532390	5.60
Dietil Ftalat (DEP)	65558380	3.07
Hexadecè	33920582	1.59
Hexadecà	39062694	1.83
Heptadecà	14051844	0.66
Pentadecanal	64988568	3.04
Àcid tetradecanoic	3277329	0.15
Octadecè	40469636	1.89
Octadecà	13443362	0.63
Hexadecanal	139076051	6.51
Àcid pentadecanoic	17438206	0.82
Diisobutil ftalat (DIBP)	238936162	11.19
Clohexadecà	69300604	3.24
Nonadecà	27076536	1.27
Àcid hexadecenoic	10959041	0.51
Àcid hexadecanoic	112905649	5.35
Dibutil ftalat (DBP)	251953367	11.80
Eicosà	25090071	1.17
Hexadecanoat d'isopropil	23404520	1.10
Hexadecanoat de trimetilsilil	30261429	1.42
Heneicosà	16116304	0.75
Àcid octadecanoic	18153461	0.85
Palmitamida	28946366	1.36
Docosà	9996564	0.47
Estearamina	52316763	2.45
Tricosà	10976210	0.51
Oleamida	265544973	12.43
Tetracosà	9733209	0.46
2-hexadecil piridina	59073765	2.77
Tricosanol	131095723	6.08
Diocil ftalat	21477174	1.01
Docosanoat de trimetilsilil	9717069	0.45
Octacosanol	24987433	1.17
Estigmast-4-en-3-ona	5415529	0.25
Friedelina	56808678	2.66
Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfat	24784932	1.16
IRGANOX 1076	6819868	0.32
Σ	2136048036	100.00

Agrupant per famílies obtenim:

- NATURALS →42,02%
 - Alcans →8,60%
 - Alquens → 3,84%
 - Alcanols→7,31%
 - Àcids alcanòics→9,55%
 - Alcanals→9,55%
 - Triterpenoides→3,17%

- ARTIFICIALS→36,31%

- COMPOSTOS NITROGENATS →19,01%

L'Àrea de la mostra és de 6448339421, en comparació amb 24784932 de l'àrea coneguda sabem que hem reconegut un 33,12%

Si comparem els percentatges de les 3 mostres obtenim la següent taula (Taula 4):

Taula 4. Comparació dels compostos identificats en cada mostra de sediments amb els seus percentatges respectius.

Component	Mostra 1 (%)	Mostra 2 (%)	Mostra 3 (%)
Terbutil de fenol	1.63	1.50	0.81
Pentadecè	0.32	0.12	0.36
Pentadecà	0.84	0.63	0.85
Diterbutilfenol	3.13	6.45	5.60
Dietil Ftalat (DEP)	0.12	3.54	3.07
Hexadecè	2.42	0.00	1.59
Hexadecà	2.94	0.77	1.83
Heptadecà	0.31	1.00	0.66
Pentadecanal	2.04	0.60	3.04
Àcid tetradenoic	0.00	1.38	0.15
Octadecè	0.55	1.87	1.89
Octadecà	0.55	1.05	0.63
Hexadecanal	4.35	3.21	6.51
Tetradecanoat d'isopropil	0.85	0.19	0.00
Àcid pentadecanoic	1.65	0.71	0.82
Diisobutil ftalat (DIBP)	11.36	8.53	11.19
Clohexadecà	6.08	2.32	3.24
Nonadecà	1.02	2.39	1.27
Butil isobutil ftalat (BiP)	0.68	1.25	0.00
Àcid hexadecenoic	0.00	2.42	0.51
Àcid hexadecanoic	5.82	13.66	5.35
Dibutil ftalat (DBP)	15.36	23.94	11.80

Eicosà	1.16	1.54	1.17
Hexadecanoat d'isopropil	1.17	1.16	1.10
Hexadecanoat de trimetilsilil	0.50	0.85	1.42
Heneicosà	1.55	0.86	0.75
Àcid octadecanoic	0.00	1.35	0.85
Palmitamida	1.25	0.57	1.36
Docosà	0.51	0.70	0.47
Estearamina	2.55	0.48	2.45
Tricosà	0.41	0.28	0.51
Oleamida	6.10	4.81	12.43
Tetracosà	0.08	0.37	0.46
2-hexadecil piridina	4.33	0.00	2.77
Tricosanol	4.96	2.72	6.08
Diocil ftalat	0.42	1.00	1.01
DEHP "ftalat"	0.27	0.22	0.00
Adipat de dioctil	0.05	0.00	0.00
Docosanoat de trimetilsilil	0.54	0.67	0.45
Octacosanol	1.27	0.39	1.17
Estigmast-4-en-3-ona	0.43	0.45	0.25
Friedelina	3.55	2.75	2.66
Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfat	0.87	0.79	1.16
IRGANOX 1076	0.67	0.54	0.32
Lupenona	5.34	0.00	0.00
Σ	100.00	100.00	100.00

En la Taula 4 podem observar que la gran majoria de compostos identificats han sigut presents en les 3 mostres amb uns percentatges en general similars.

Per altra banda també podem observar que hi ha altres compostos, com la Lupenona en la primera mostra o l'àcid tetradecanoic en la segona i tercera mostra, que no són presents en totes les mostres. Hem de recordar que les mostres van ser recollides en tres punts estratègics diferents de la Bòbila de Santpedor, això comporta diferència en els compostos identificats i els seus percentatges.

El component més present en les 3 mostres ha estat el Dibutil ftalat (DBP), si mirem els cromatogrames (Figura 13-15), podem apreciar que el pic més abundant ha estat aquest contaminant situat en els 3 casos al voltant dels 11 minuts de mostreig.

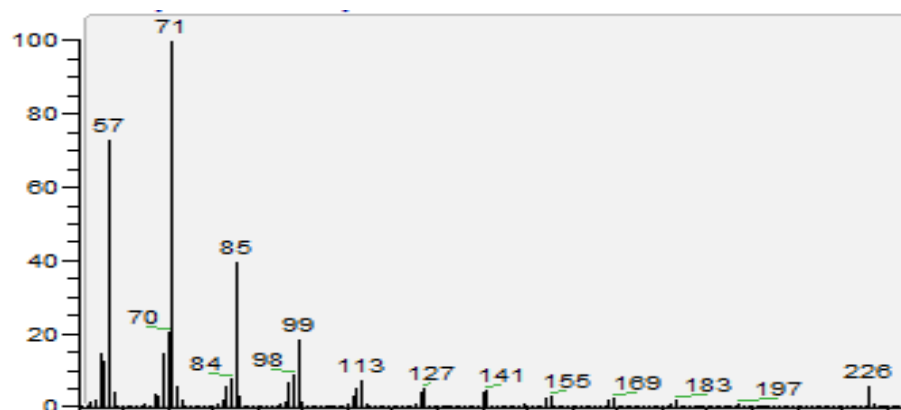
6.6 – DOCUMENTACIÓ DELS COMPOSTOS

En l'aigua i els sediments dels sistemes aquàtics d'aigua dolça s'hi poden identificar compostos orgànics naturals i d'origen antropogènic. A continuació, es descriu, breument, cadascuna de les famílies de compostos estudiades

Naturals:

- **Alcans lineals:** Els alcans lineals comprenen una ampla distribució d'homòlegs, des de C_1 fins a C_{60} . No obstant això, la fracció que proporciona més informació sobre l'origen de la matèria orgànica és la compresa entre C_{13} - C_{40} , aquesta és la més habitual localitzada per cromatografia de gasos.

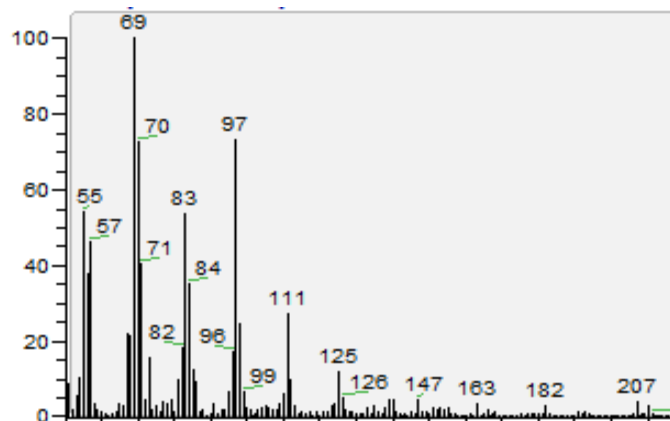
L'origen d'aquests compostos està relacionat amb el nombre de C que tingui la cadena lineal, per exemple, les distribucions dels alcans amb màxim a C_{23} - C_{27} són representatives de maresmes i les distribucions entre C_{29} - C_{31} corresponen sovint a vegetació de prades o pantans. Per altre banda, les cadenes amb longitud de 15, 17 o 19 carbonis són pròpies de membranes de microorganismes, normalment algues o bacteris. En el cas de les cadenes de 14, 16, 18 i 20 també tenen font en bacteris (Prahl i Pinto, 1987)



Imatge 16: Espectre de masses del hexadecà. Font: Xcalibur

Tal com es mostra en l' il·lustració 14, per destacar els alcans lineals dels altres compostos ens podem fixar en els pics de massa/carrega 57-71-85-99 típics de tots els espectres de n-alcans. Com és el cas dels altres compostos també podem observar un pic de menor intensitat representant la massa molecular de la mostra, en el cas de l' il·lustració 14, observem que apareix un pic en el fragment de 226, la massa de l'hexadecà.

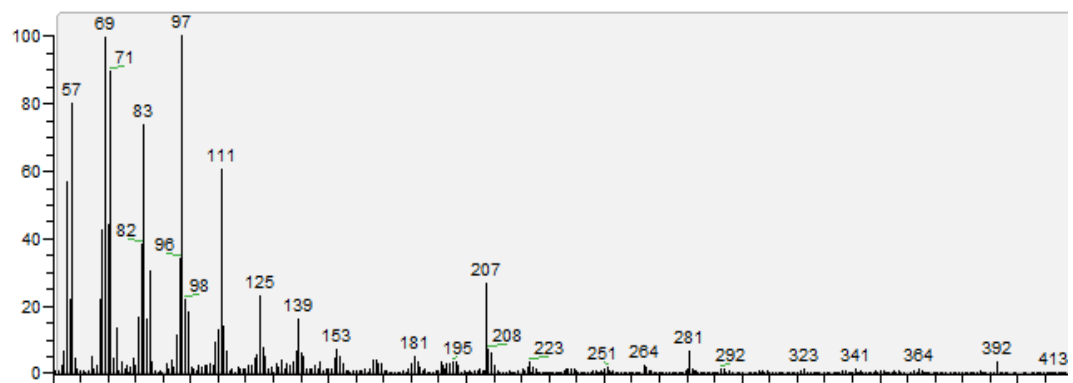
- **Alquens lineals:** Usualment comprenen homòlegs d'entre 14 a 30 àtoms i l'origen d'aquests són determinades algues, plantes superiors o bé la deshidratació d'alcohols (Tulloch, 1976).



Imatge 17: Espectre de masses del Pentadecà. Font: Xcalibur

Com és veu en l' il·lustració 15 els espectres dels alquens es caracteritzen per pics com el 69-87-97

- **Alcanols:** Es troben tant en sediments recents com antics. Els de cadena curta centrades al voltant de cadenes de 16 carbonis provenen de bacteris i algues, els centrats en cadenes de 22, en canvi, provenen de microorganismes que descomponen algues. Els centrats en cadenes llargues de 26 provenen de plantes superiors (Fukushima i Ishiwatari, 1984).

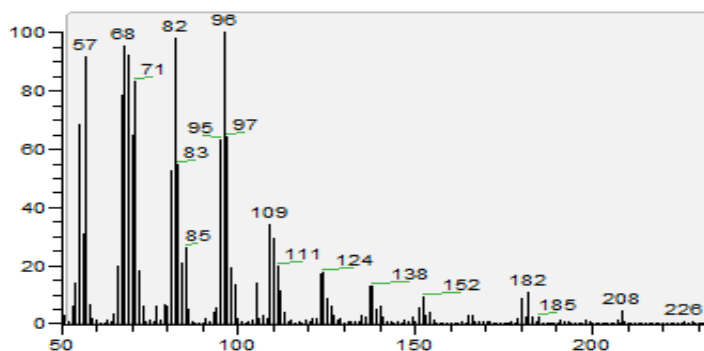


Imatge 18: Espectre de masses del octacosanol. Font: Xcalibur

Com es veu en la il·lustració superior els espectres de massa dels alcohols es caracteritzen pels pics 97-111-125-139-153. També es caracteritza per la pèrdua d'un grup H_2O , per exemple, com es veu en l' il·lustració 16, el octacosanol té una massa molar de 410 g/mol, si li restem els 18 g/mol de l'aigua veiem que tenim un pic al 392.

- **Alcanals:** Els Alcanals de cadena llarga (C_{16} a C_{32}) tenen un predomini de carbonis parells i poden provenir de pissarres bituminoses o sediments marins costaners.

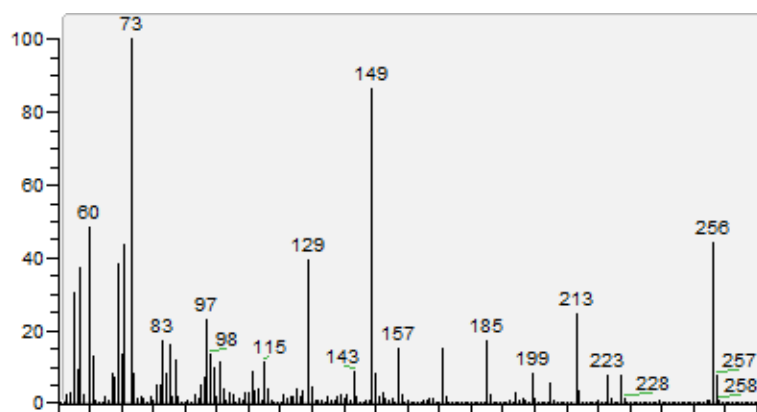
Els Alcanals de longitud de cadena superior a 22 carbonis també és possible que provinquin de plantes superiors, ja siguin gimnospermes (plantes sense fruit veritable) o angiospermes (plantes amb fruit veritable). Les distribucions entre C_{14} i C_{24} sense predomini parell-senar han estat trobades en bacteris.



Imatge 19: Espectre de masses del pentadecanal. Font: Xcalibur

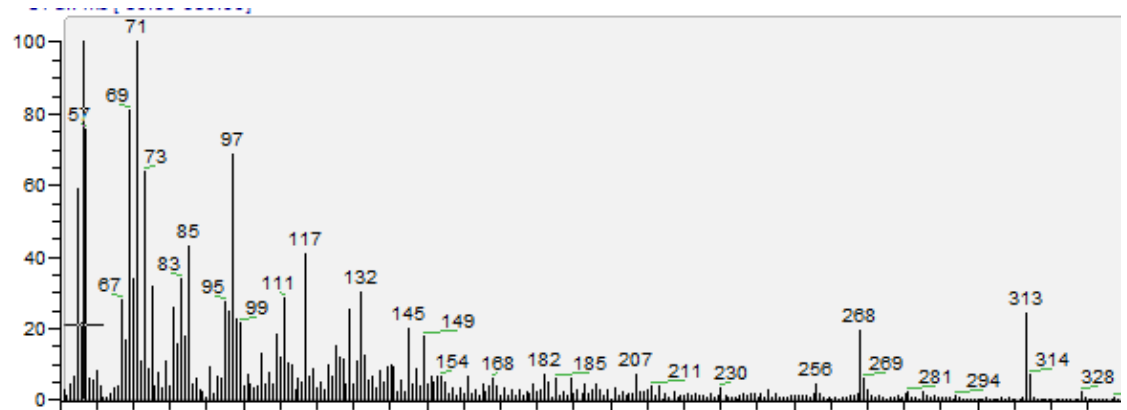
Per identificar un aldehyd en l'espectrometria de masses ens podem fixar en els pics 57-69-82-96-138 i 152

- **Àcids carboxílics:** La sèrie homòloga comprèn àcids de 14 carbonis fins a 32 carbonis, amb un predomini parell. Quan un àcid té menys de 20 carbonis indica que el seu origen és bacterià o algal, mentre que el predomini d'àcids saturats parells entorn d C_{22} - C_{30} indica un origen de plantes superiors (Fukushima i Ishiwatari, 1984)..



Imatge 20: Espectre de masses de l'àcid hexadecanoic. Font: Xcalibur

Destaca com a pic base el 73, el 87 i el 143. Quan l'àcid està siliat obtenim uns espectres de masses diferents tot i tenir uns orígens iguals.

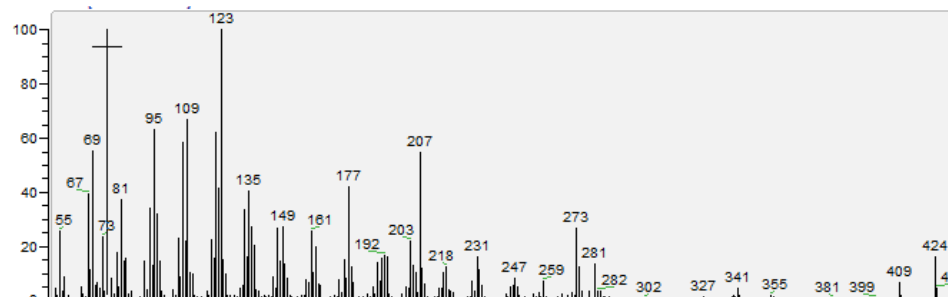


Imatge 21: Espectre de masses de L'Hexadecanoat de trimetilsilil. Font: Xcalibur

Per destacar un àcid sililat ho farem destacant els pics 73, 75, 117, 132 i 129

- Triterpenoides:

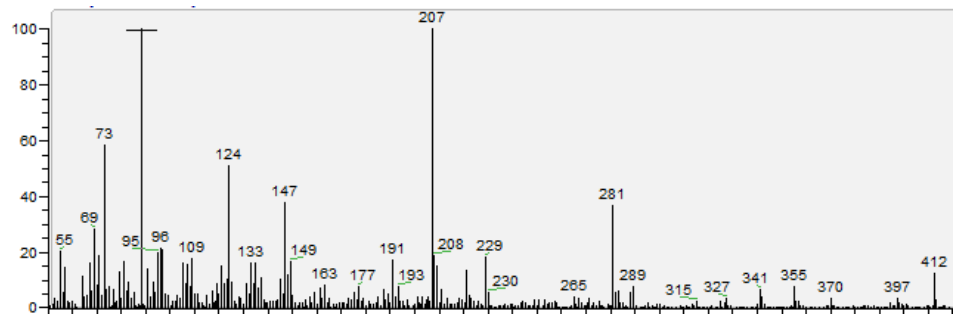
- 1. Lupanoides (Lupenona):** La presència de lupà en les mostres indica una aportació de plantes superiors terrestres, ja que aquest compost es troba en angiospermes dicotiledònies.



Imatge 22: Espectre de masses de la Lupenona. Font: Xcalibur

A l'hora de caracteritzar un Lupanoide ho farem destacant els pics 123 i 191.

- 2. Esteroides (Estigmastenona):** Els esterans són àmpliament difosos a les mostres geològiques i formen mescleres complexes d'homòlegs de 27, 28, 29 i 30 àtoms de carboni. Els esterans s'originen per reducció dels derivats oxigenats provinents de plantes superiors.



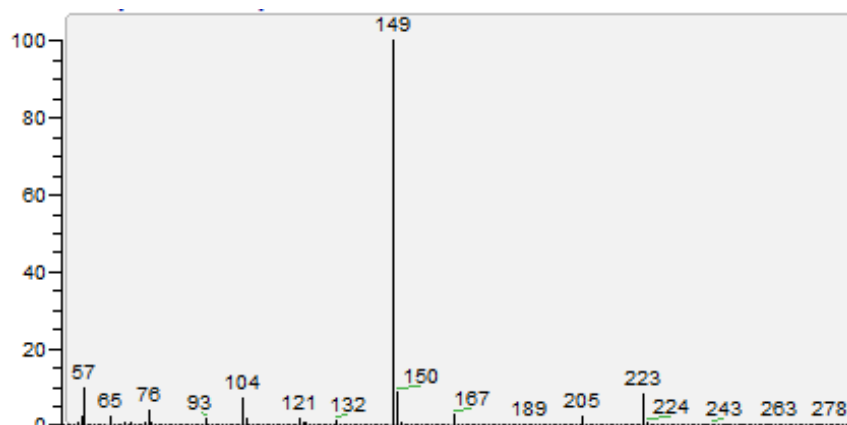
Imatge 23: Espectre de masses de l'Estigmastena. Font: Xcalibur

Els Esteroides és caracteritzen pels pics 124, 229 i 228.

Contaminants:

- **Ftalats:** En els últims anys els ftalats s'han convertit en un dels contaminants més abundants en el medi ambient, aquests s'utilitzen com a plastificants per ablanir els plàstics i com a solvents en una ampla gama de productes, tal com perfums, esmalt d'ungles, laca de cabell, detergent, joguines i paquets d'aliments (Orok, Bassey, Ekpo, Inyang i Offem, 2013).

Identificar un Ftalat en una mostra és molt senzill, simplement destaca un pic base de 149 sense cap altre distintiu. En la següent il·lustració observem un espectre de masses d'un ftalat i com el pic 149 destaca sobre tots els altres.

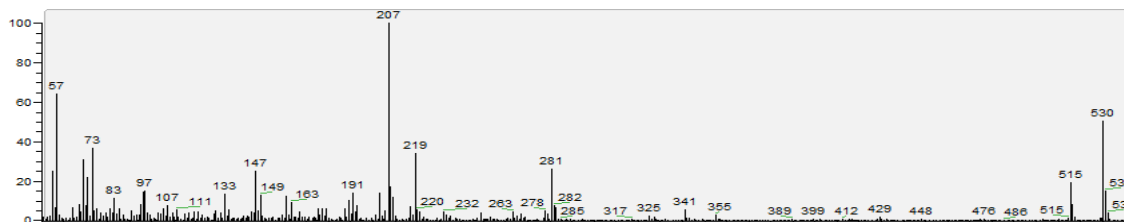


Imatge 22: Espectre de masses del Diisobutil ftalat. Font: Xcalibur

- **IRGANOX 1076/Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfat:** L'Irganox 1076 (octadecil(3,5di-tert-butil-4-hidroxifenil)) és un dels antioxidants més usats. Té un pes molecular elevat i està específicament recomanat per usar per estabilitzar

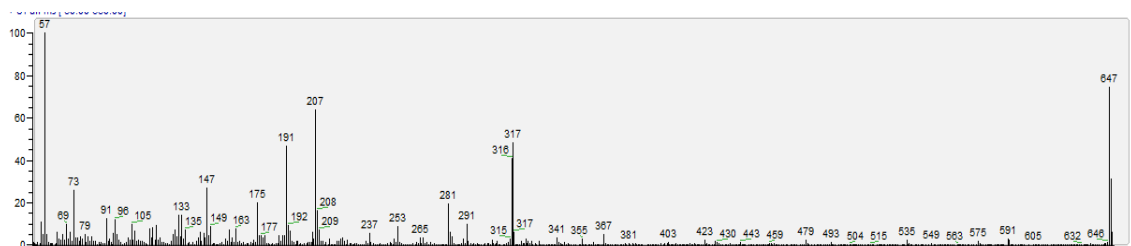
substractesorganics tal com plàstics, fibres sintètiques... La seva oxidació produeix Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfat (Simoneit, Patricia i Medeiros, 2005).

Per identificar L'Irganox 1076 en l'espectrometria de masses ens fixarem amb el pic 57-219-515 i 530 com a pic base. En la il·lustració que es mostra a continuació observem que com a pic base tenim un pic de 207, aquest pic prové de la fase de la columna capil·lar, o sigui que l'hem d'ignorar.



Imatge 23: Espectre de masses de IRGANOX 1076. Font: Xcalibur

Per identificar el resultat de l'oxidació de L'Irganox, Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfat, buscarem un espectre amb un pic base de 57 i un pic clau de 647, en l'espectre també apareixeran pics de 316 i 191.



Imatge 24: Espectre de masses del Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfat. Font: Xcalibur

- ESTERS:

- **Tetradecanoat i Hexadecanoat d'isopropil:** Aquests dos compostos són extremadament inusuals i no hi ha molta informació sobre la seva procedència. Una possible hipòtesi sobre la procedència d'aquests compostos és que a la hora d'usar tinta per a etiqueta les mostres, part d'aquesta tinta hagués acabat a dins de les pròpies mostres (Purcaro et al., 2013).

També s'ha demostrat que aquest compost pot tenir procedència d'una planta composta comuna de zones muntanyoses anomenada *àrnica montana*, en el Bages no tenim aquest tipus específic de flor, però si tenim flors similars de la mateixa família com l'*àrnica falsa* o *ínula montana* (Kowalski et al., 2015).

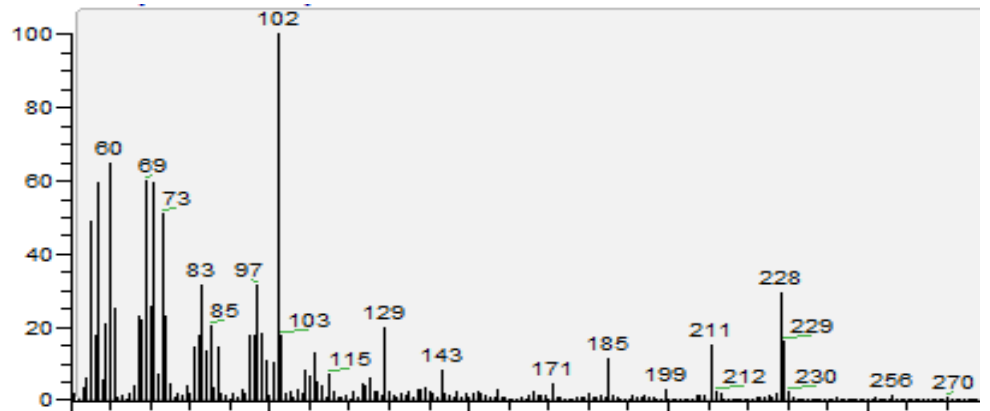


Figura 25: Espectre de masses del Tetradecanoat d'isopropil. Font: Xcalibur

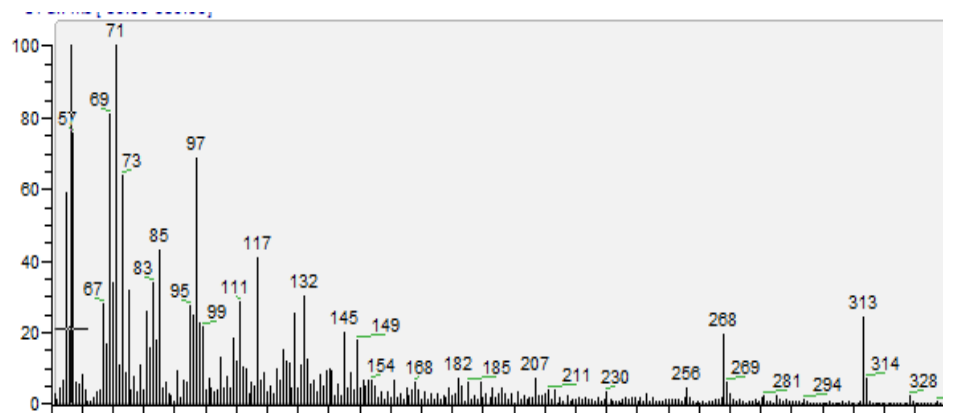


Figura 26: Espectre de masses del Hexadecanoat d'isopropil Font: Xcalibur

▪ Terbutil de fenol i Diterbutil de fenol:

El Terbutil fenol és un ester que s'usa com a additiu de pintura i additiu de recobriment. També el podem trobar en adhesius i productes de plàstic i cautxús .



Figura 27: Espectre de masses del Hexadecanoat d'isopropil. Font: Xcalibur

Per altra banda el Diterbutil fenol s'usa com a additiu en fuels, per tan és possible que la seva procedència provingui d'un dels molts tractors que circulen pel costat de la bòbila.

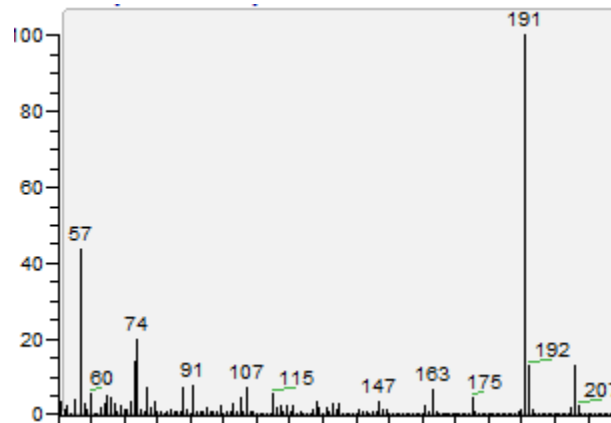


Figura 28: Espectre de masses del Hexadecanoat d'isopropil. Font: Xcalibur

- **Diàcids (Adipat de dioctil):** L'Adipat de dioctil és un plastificant del PVC usat comunament per crear olis per a lubricants. Aquest material també s'usa en pintures per tal de dispersar els pigments. Així mateix, l'Adipat de dioctil també és usat en els tubs de silicona comunament usats en la jardineria, indústria farmacèutica, laboratoris químics com en el nostre (Jenke, Story i Lalani, 2006). La mostra va ser recollida l'any 2004 i ha passat 14 anys al congelador, el tap de la mostra està fet de diferents materials, un d'ells la silicona, o sigui que és probable que al cap de tants anys, una part de la silicona del tap acabés en la mostra.

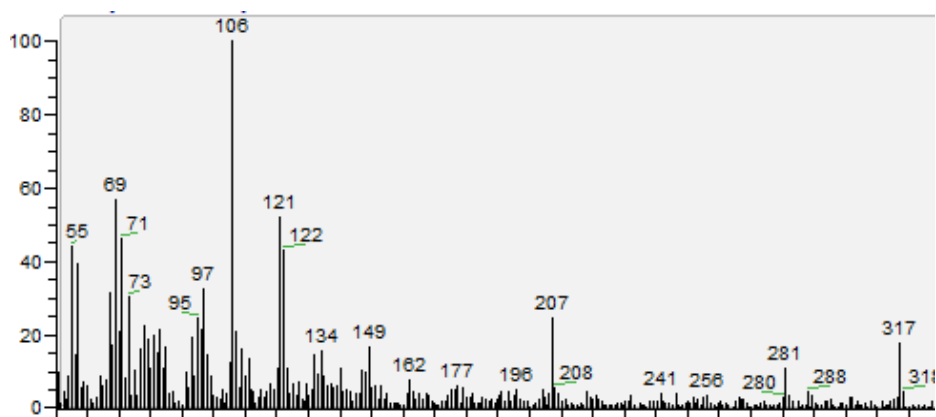


Figura 29: Espectre de masses de l'Adipat de dioctil. Font: Xcalibur

- **Components halogenats (Clorohexadecà):** El cloro hexadecà és un compost molt poc comú usat com a additiu per crear pesticides, medicina i cautxú.

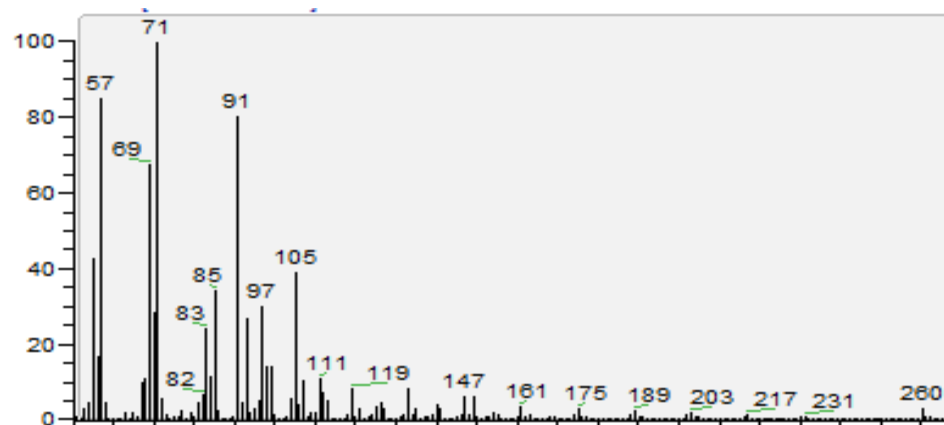


Figura 30: Espectre de masses del clorohexadecà. Font: Xcalibur

Compostos nitrogenats:

- **Palmitamida:** Les plantes macròfites que colonitzen la Bòbila de Santpedor, el Canyís (*Phragmites australis*) i el Jonc Boval (*Scirpus holoschoenus*), contenen en els seus teixits amides com la Palmitamida. És molt usada en el món de la cosmètica com perfums, xampús, esmalts i cremes de mans.

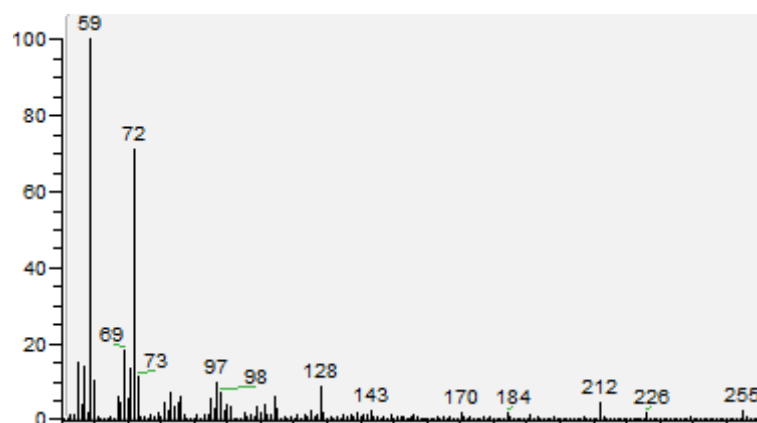


Figura 31: Espectre de masses de la Palmitamida. Font: Xcalibur

- **Estereamina:** És molt comú trobar-la en el menjar, ja que es pot usar com un additiu per ajudar a l'ebullició de l'aigua. A part, aquest component es pot trobar en plàstics i en equips de tractaments d'aigua.

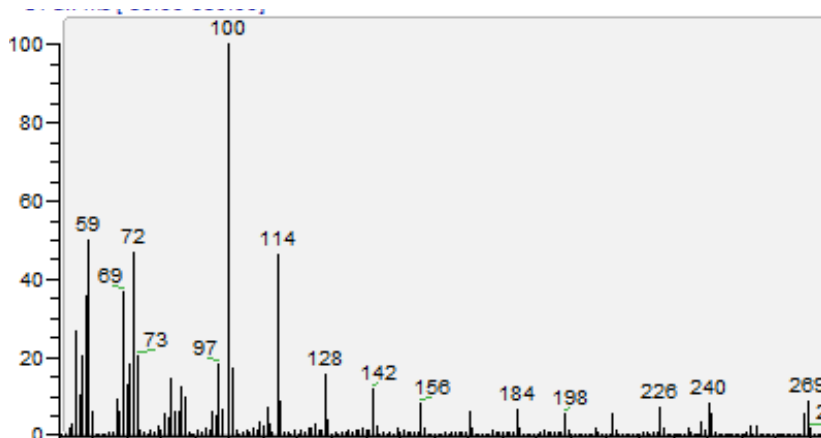


Figura 32: Espectre de masses de la Estereamina. Font: Xcalibur

- **Oleamida:** Al igual que la palmitamida, l'oleamida és present en plantes macròfitas abundants en la Bòbila de Santpedor. També existeix l'Oleamida sintètica, usada en l'indústria com agent lubricant i inhibidor de la corrosió. S'ha demostrat que l'Oleamida en molts casos es separa dels plàstics i afecta als resultats experimentals (Mittelstaedt, 2008)

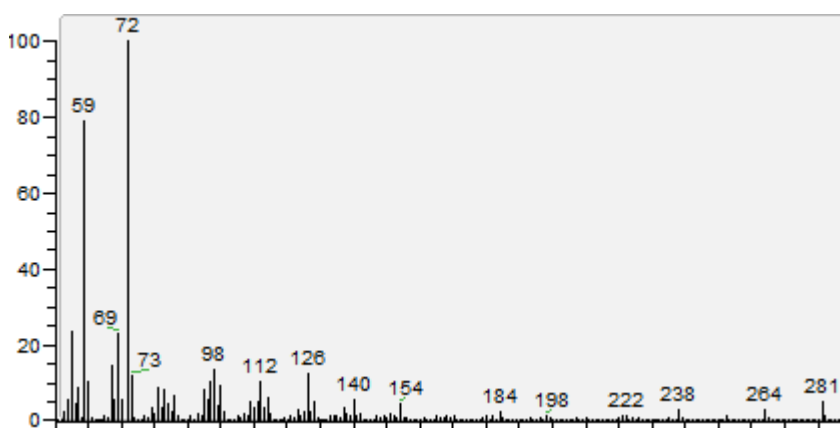


Figura 33: Espectre de masses de l'Oleamida. Font: Xcalibur

- **Hexadecil piridina:** Aquest component és molt poc habitual i està molt poc documentat. Una possible font de l'Hexadecil piridina és que en aquests 14 anys al congelador, un àcid de 16 carbonis s'hauria combinat amb BSTFA (Reactiu addicionat abans d'introduir la mosta al cromatògraf) i hauria donat lloc a aquesta cadena lineal amb una cadena cíclica amb un Nitrogen.

També és probable que l'àcid es combini amb material degradat del tub de la mostra donant lloc a la piridina.

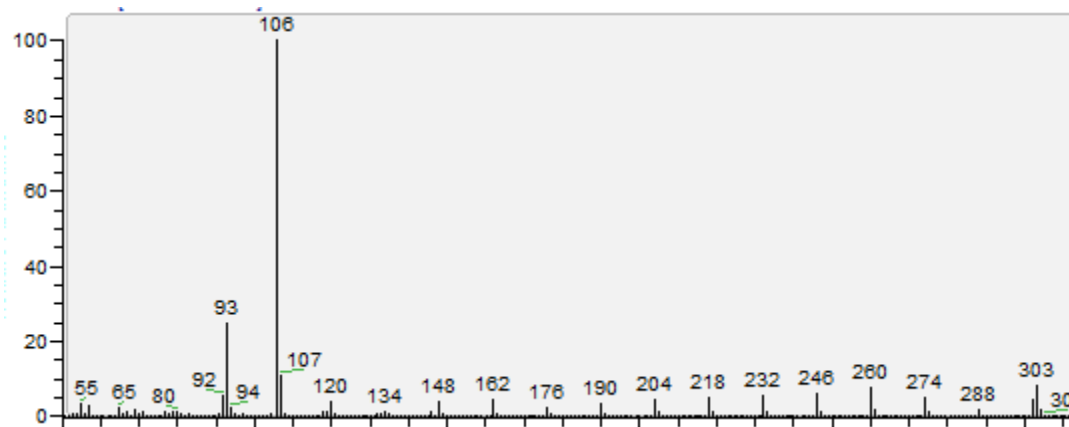


Figura 34: Espectre de masses de l'Hexadecil piridina. Font: Xcalibur

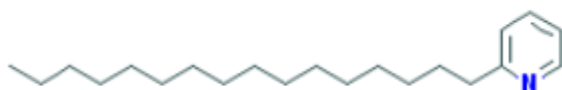


Figura 35: Formula empírica de l'Hexadecil piridina. Font:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/70541737#section=Top>

6.7 - DISCUSSIÓ DELS SEDIMENTS

Els compostos sedimentaris reflecteixen la matèria orgànica acumulada en la Bòbila de Santpedor en un període de temps, ja que en el fons de la conca s'hi van acumulant capes de sediments, sent els sediments profunds els més antics i els superficials els més contemporanis.

6.7.1 – COMPOSTOS NATURALS

S'ha trobat una sèrie d'homòlegs d'alcans amb un nombre d'àtoms de carbonis comprés dins de l'interval C_{15} - C_{24} , en les tres mostres el percentatge d'alcans rondava el 9% de la mostra reconeguda. Com s'ha vist en l'apartat 6.6 (*Documentació dels compostos*) els alcans de cadena homòloga d'entre 15 i 20 carbonis tenen una font microbiana, per tant suposarem que aquesta és la font més abundant d'alcans en les mostres. Els alcans més abundants han sigut el hexadecà (C_{16}) i el nonadecà (C_{19}) (Prahl i Pinto, 1987).

En el cas dels Alquens han sigut identificats els homòlegs de 15 (pentadecà), 16 (hexadecà) i 18 (octadecà) àtoms de carboni. En les tres mostres el percentatge que representen ha estat 3% i l'alquè més abundant ha estat l'hexadecà ($C_{16:1}$) que com s'ha explicat en l'apartat 6.6 (*Documentació dels compostos*) la seva procedència solen ser algues i plantes superiors (Tulloch, 1976).

Els Alcanols identificats han set el tricosanol (C_{23}) i l'octacosanol (C_{28}) sent el primer el més abundant (5%). Com s'ha discutit en l'apartat 6.6 (*Documentació dels compostos*) el tricosanol (C_{23}) prové de matèria orgànica descomposta per microorganismes o bé d'algues en canvi l'octacosanol (C_{28}) prové de plantes superiors ja que és un alcanol de cadena llarga (Fukushima i Ishiwatari, 1984).

Els àcids alcanòics identificats han sigut l'àcid pentadecanoic (C_{15}), l'àcid hexadecanoic (C_{16}) i l'àcid docosanoic (C_{22}). El més abundant ha estat l'àcid hexadecanoic (10%; àcid Palmític), que és present en totes les plantes (algues, plantes superiors i plantes inferior) per tant destacar un origen d'aquest àcid és complicat.

Com s'ha explicat anteriorment (apt 6.6) l'àcid pentadecanoic (C_{15}) prové de microorganismes o algues i l'àcid docosanoic (C_{22}) prové de plantes superiors, normalment macròfits (Fukushima i Ishiwatari, 1984). A l'aiguamoll de la Bòbila s'hi ha descrit el Canyís (*Phragmites australis*), el Jonc Boval (*Scirpus holoschoenus*) i la Boga (*Typha* spp.).

En el cas dels alcanals s'han identificat el pentadecanal (C_{15}) i l'hexadecanal (C_{16}). L'alcanol més abundant ha estat l'hexadecanal amb un 5%. El perfil d'aquesta sèrie de compostos alifàtics s'assembla molt a la dels àcids carboxílics saturats. En l'apartat 6.6 (*Documentació dels compostos*) s'ha explicat que els alcanals amb sèrie homòloga d'interval C_{14} - C_{24} poden provenir de bacteris.

L'últim grup de compostos naturals identificats és la família dels triterpenoides, de la qual s'han trobat 2 compostos, l'estigmastenona i la lupenona. L'estigmastenona ha estat poc present en la mostra ja que en els 3 casos el percentatge era 0,5%, en canvi la lupenona només ha aparegut en la primera mostra però donant un percentatge d'un 5%. El fet que no s'hagin identificat els esterols pot ser causat pel fet que hagin estat reduïts fins a les estenones corresponents. Tal com s'ha explicat en l'apartat 6.6 els dos compostos provenen de les plantes superiors terrestres.

6.7.2 – COMPOSTOS ARTIFICIALS

La major part dels compostos artificials pertanyen a la família dels ftalats. Concretament s'han identificat 6 ftalats diferents: dietil ftalat (DEP), dibutil ftalat (DBP), diisobutil ftalat (DIBP), butilisobutil ftalat, dioctil ftalat i el DEHP.

El més abundant ha estat el dibutil ftalat (DBP), que a part de ser l'ftalat més nombrós també ha sigut el component més ric en totes les mostres de sediments. En l'apartat 6.6 (*Documentació dels compostos*), s'ha documentat que aquests components provenen de plastificants i solvents (Oroket *al.*, 2013).

L'Irganox 1076 i el Tris (2,4-ditert-butilfenil)fosfat són dos contaminants molt comuns en els medis aquàtics, el segon prové de l'oxidació de l'Irganox 1076 i aquest últim s'usa com a antioxidant per estabilitzar compostos orgànics (Simoneit *al.*, 2005; apt 6.6). L'Irganox 1076 representa un 0,5% de la mostra i el Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfat un 1%.

També ha sigut possible identificar alguns esters contaminants, el tetradecanoat i hexadecanoat d'isopropil i el terbutil i diterbutil de fenol. El més abundant de tots aquests esters ha set el diterbutil de fenol (5%) el qual té procedència de derivats dels fuels (apt 6.6). Si tenim en compte que la Bòbila de Santpedor està situada en una petita conca i que cada dia hi circulen varis vehicles agraris és plausible pensar que d'aquests provingui el diterbutil fenol.

Només s'ha identificat un diàcid, l'adipat de dioctil que ha estat present només en la primera mostra amb un percentatge de només 0,05%. Tal com s'ha discutit en l'apartat

6.6 (*Documentació dels compostos*), l' Adipat de dioctil pot provenir del PVC o de la silcona. (Jenke, Story i Lalani, 2006).

El Clorohexadecà ha estat present en totes les mostres (4%). Aquest alcà amb un grup Clor és usat per crear pesticides, medicina i cautxú.

6.7.3 –COMPONENTS NITROGENATS

S'han trobat dos homòlegs de la família de les amides alifàtiques, la palmitamida (C_{16}) i l' oleamida (C_{18}). Les dues amides han aparegut en les 3 mostres de sediments, la primera representant 1% i la segona un 7%. Com s'ha discutit en l'apartat 6.6 (*Documentació dels compostos*) les dos amides són presents en plantes macròfitas presents a la Bòbila com el Canyís (*Phragmites australis*) i el Jonc Boval (*Scirpus holoschoenus*). A part, la palmitamida també és usada en el món de la cosmètica i l'oleamida com a agent lubricant i inhibidor de la corrosió.

Un altre grup de compostos nitrogenats trobat són les amines de les quals hem identificat l' estereamina (C_{18}), comuna en les tres mostres amb un 2%. Aquesta amina s'usa com a additiu alimentari però també es pot trobar en plàstics i equips de tractament d'aigua.

L'últim compost nitrogenat és l' hexadecil piridina, present en la primera i la tercera mostra de sediments (3%), un component no localitzat en la natura i molt poc habitual. L' Hexadecil piridina podria tenir origen en un àcid hexadecanoic que en els 14 anys al congelador s'hagués combinat amb un contaminant donant lloc aquest component (apt 6.6).

7 - RESULTATS DE L'AIGUA

7.1 – COMPOSTOS IDENTIFICATS

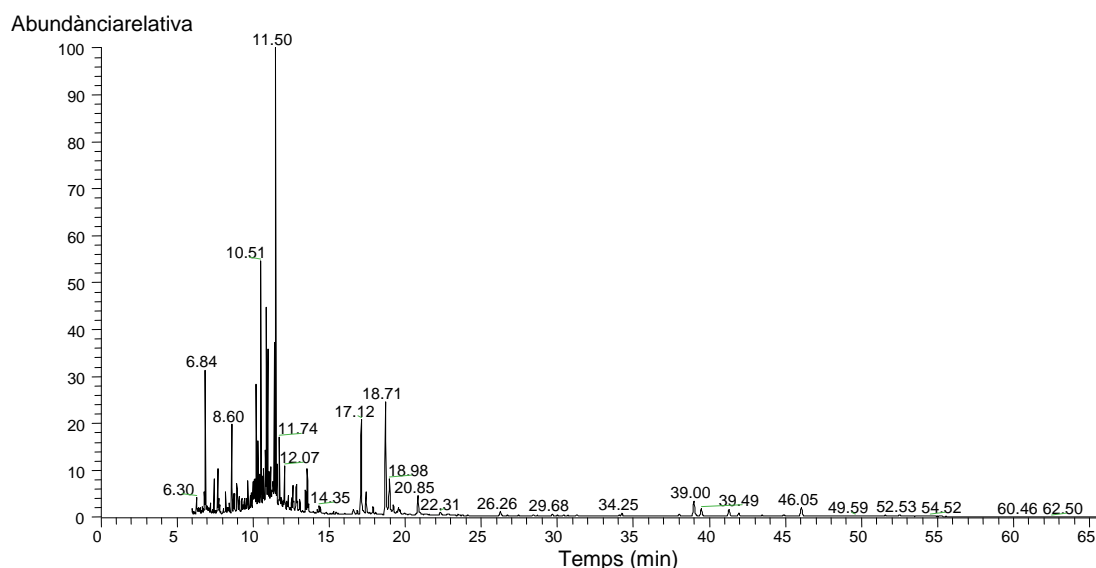


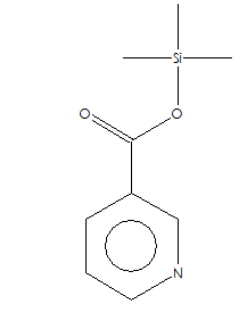
Figura 36: Cromatograma de la mostra d'aigua amb temps de retenció de 6 a 65 minuts. Font: Xcalibur

La figura X mostra el cromatograma obtingut de la mostra de l'aigua. Cal recordar que cada pic de del cromatograma correspon a un compost identificat. Com s'ha realitzat en la classificació dels components del sediment procedeix a numerar els compostos identificats de l'aigua ordenant-los pel temps de retenció (min) de més baix a més alt.

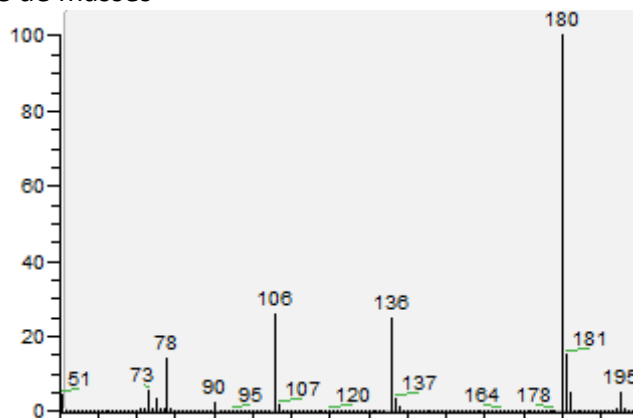
En un espectre de masses al eix de les abscisses (eix horitzontal) depèn de la massa/càrrega (m/z) i l'eix d'ordenades (eix vertical) depèn de l'abundància de cada pic

Totes les imatges dels espectres han sigut extretes del programari Xcalibur i totes les formules empíriques de la web: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

- Temps de retenció: 6,85
- Àcid nicotínic ($C_6H_5NO_2$) (Mm=195)



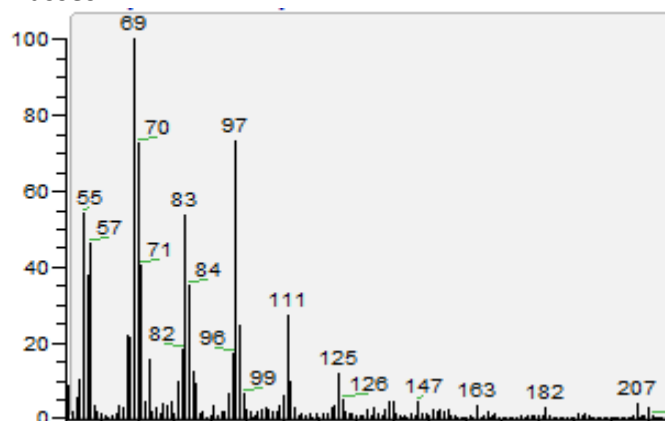
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 8,34
- Pentadecè ($C_{15}H_{30}$) (Mm=210,40)



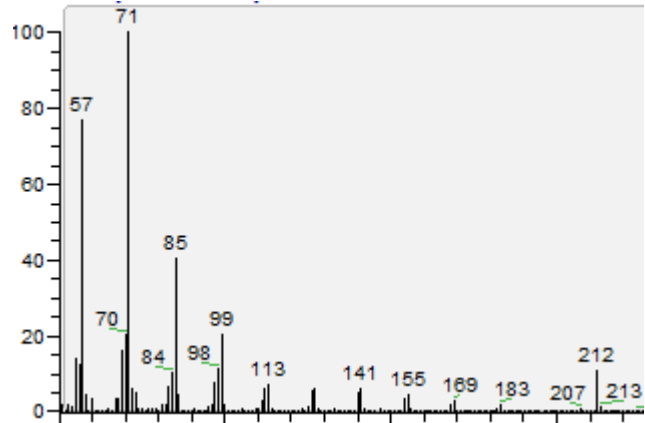
- Espectre de masses



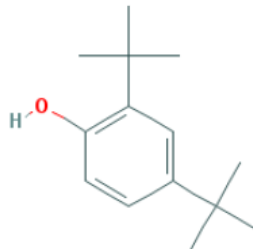
- Temps de retenció: 8,37
- Pentadecà ($C_{15}H_{32}$) (Mm=212,40)



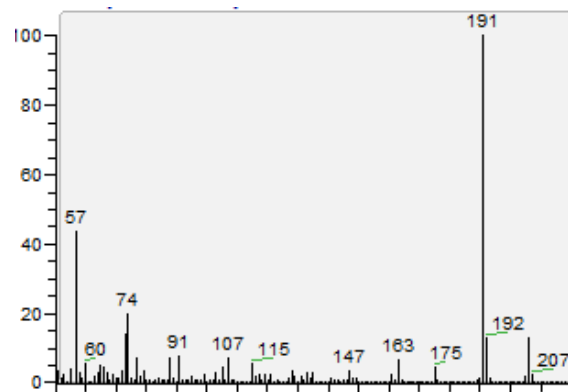
- Espectre de masses



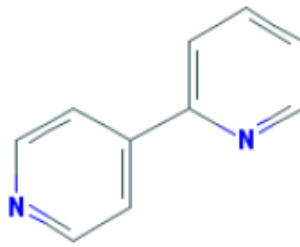
- Temps de retenció: 8,60
- 2,4 - Diterbutilfenol ($C_{14}H_{22}O$) (Mm=206)



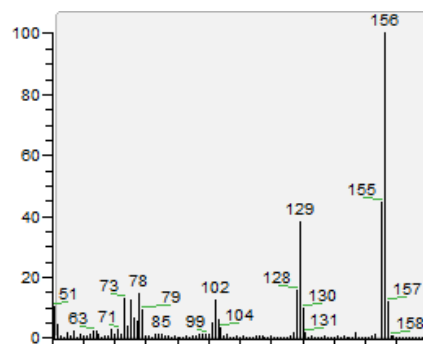
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 8,71
 - 2,4-Bipiridina ($C_{10}H_8N_2$) (Mm=156)



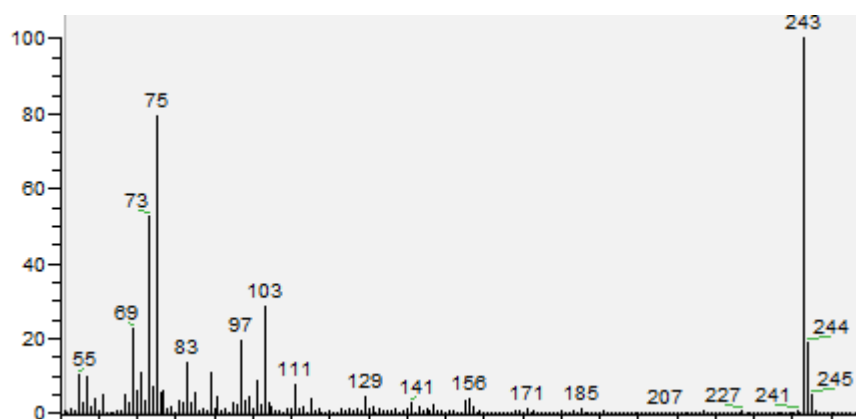
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 8,77
 - Dodecanol ($C_{12}H_{26}O$) (Mm=186)



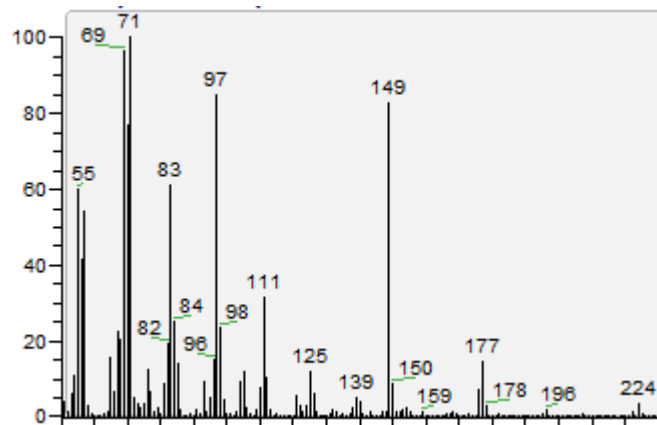
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 8,94
 - Hexadecè ($C_{16}H_{32}$) (Mm=224)



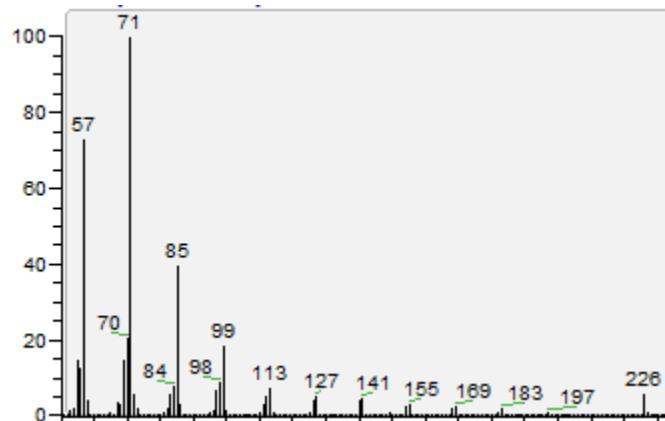
- Espectre de masses



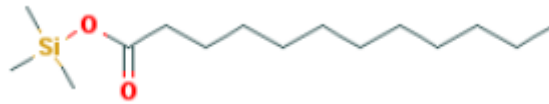
- Temps de retenció: 8,98
 - Hexadecà ($C_{16}H_{34}$) (Mm=226)



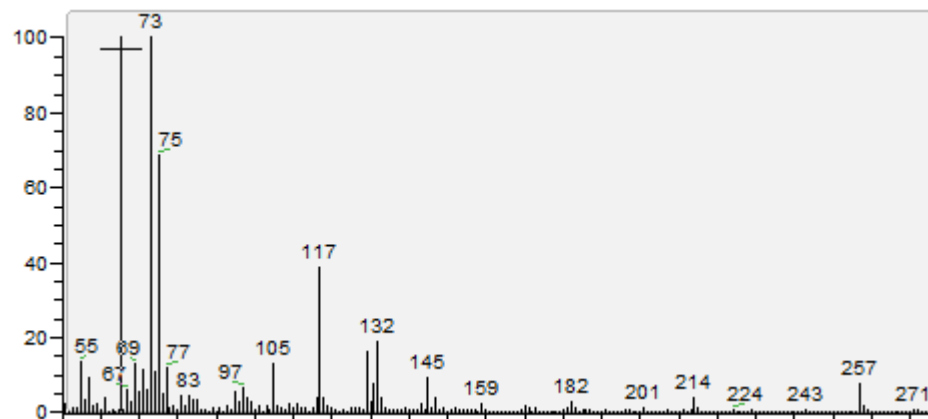
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 9,27
 - Dodecanoat de trimetilsilil ($C_{15}H_{32}O_2Si$) (Mm=272)



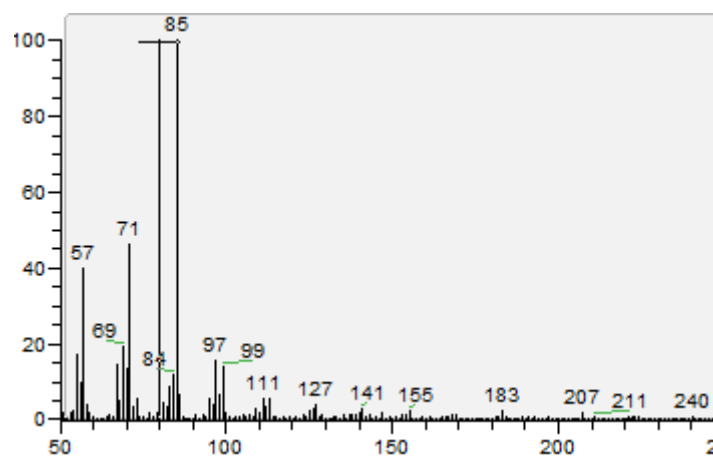
- Espectre de masses



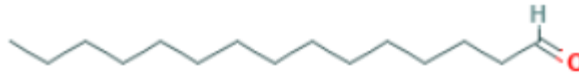
- Temps de retenció: 9,57
 - Heptadecà ($C_{17}H_{36}$) (Mm=240)



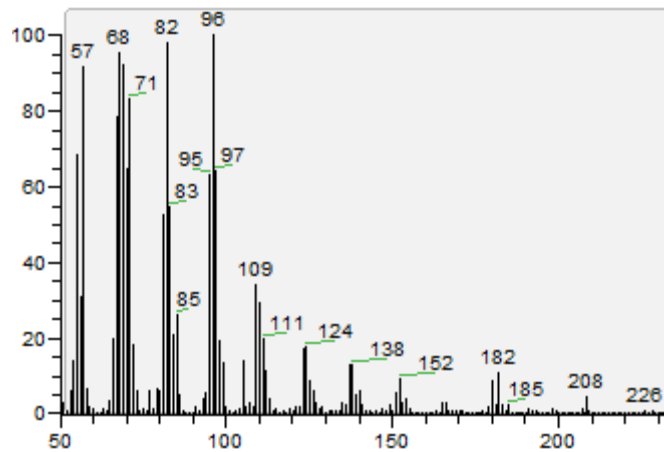
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 9,65
- Pentadecanal ($C_{15}H_{30}O$) (Mm=226)



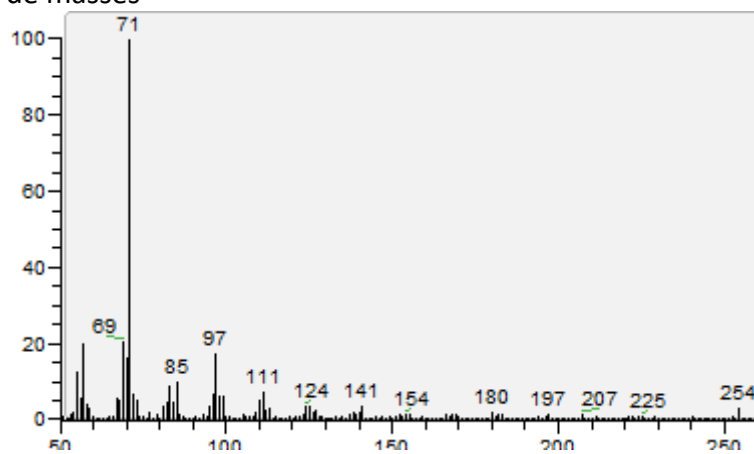
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 10,11
- Octadecà ($C_{18}H_{38}$) (Mm=254)



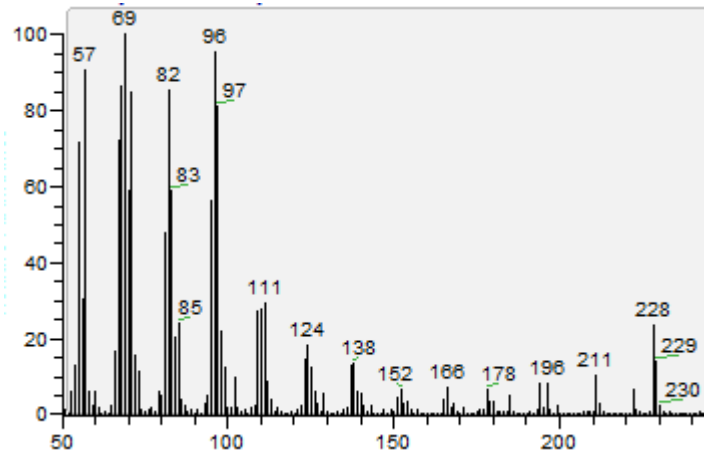
- Espectre de masses



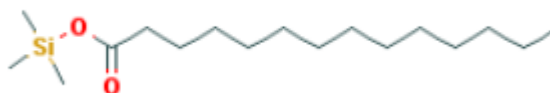
- Temps de retenció: 10,21
- Hexadecanal ($C_{16}H_{32}O$) (Mm=240)



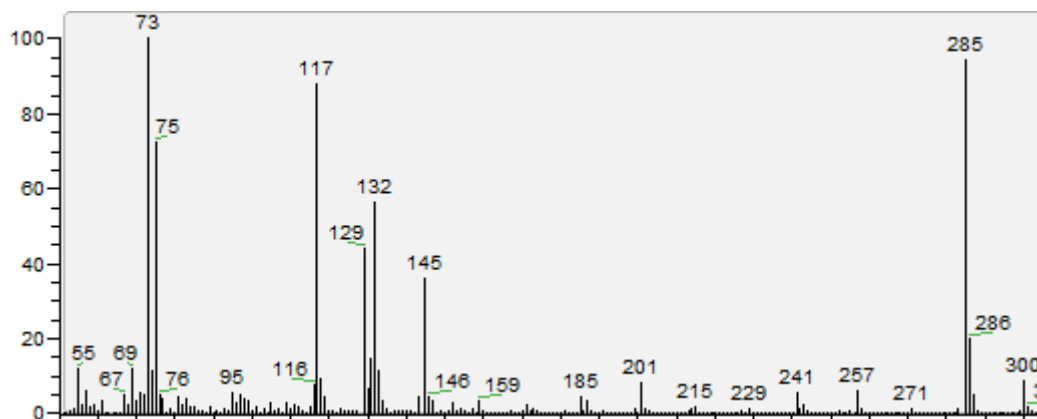
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 10,34
- Tetradecanoat de trimetilsilil ($C_{17}H_{36}O_2Si$) (Mm=300)



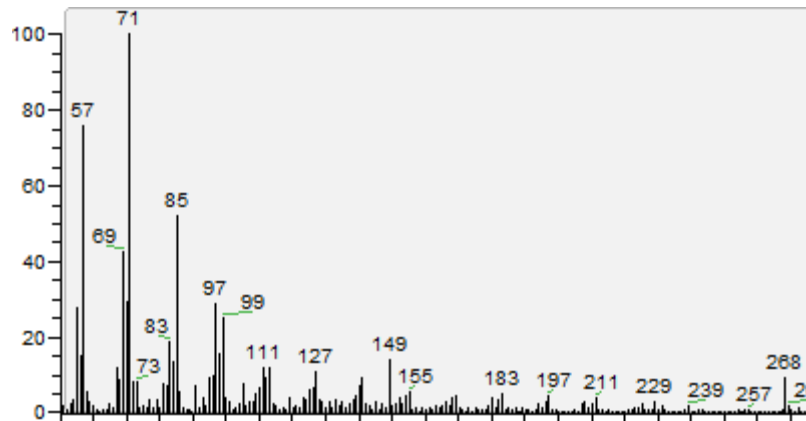
- Espectre de masses



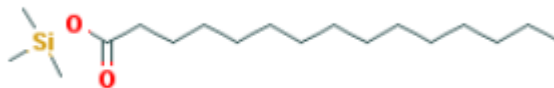
- Temps de retenció: 10,57
 - Nonadecà ($C_{19}H_{40}$) (Mm=268)



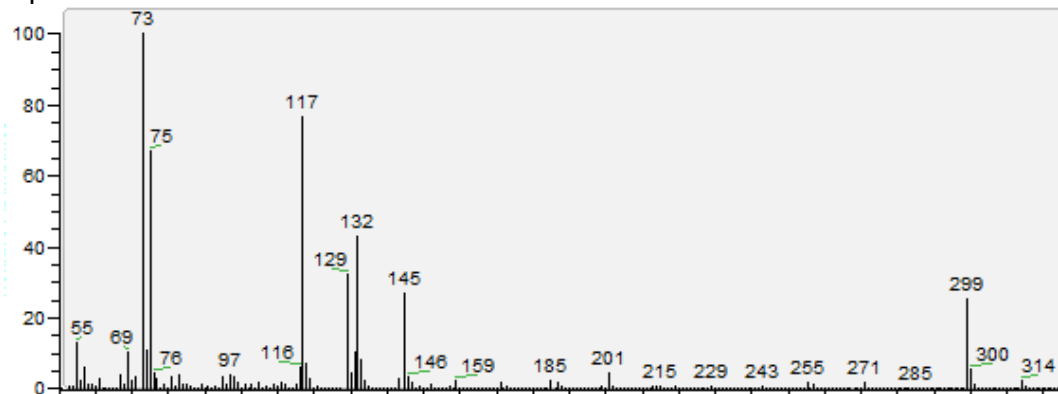
- Espectre de masses



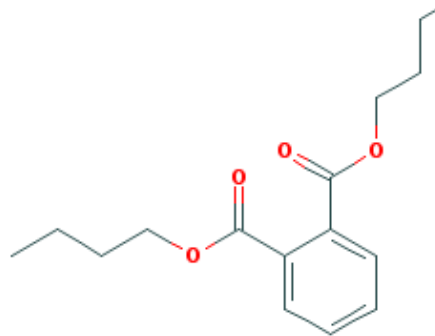
- Temps de retenció: 10,88
 - Pentadecanoat de trimetilsilil ($C_{18}H_{38}O_2Si$) (Mm=300)



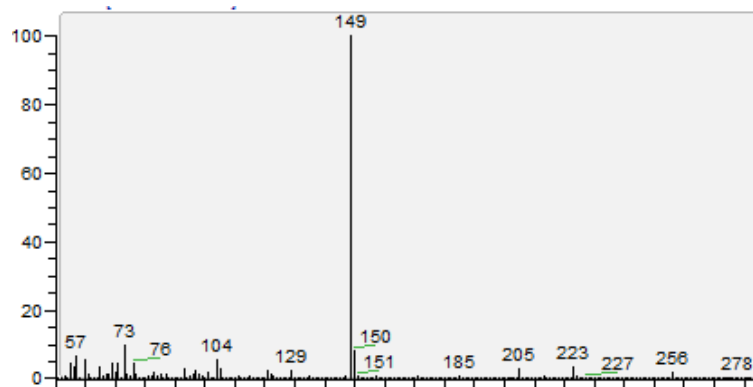
- Espectre de masses



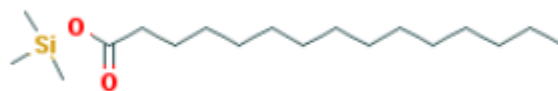
- Temps de retenció: 10,98
- Dibutil ftalat (DBP)(C₁₆H₂₂O₄) (Mm=278)



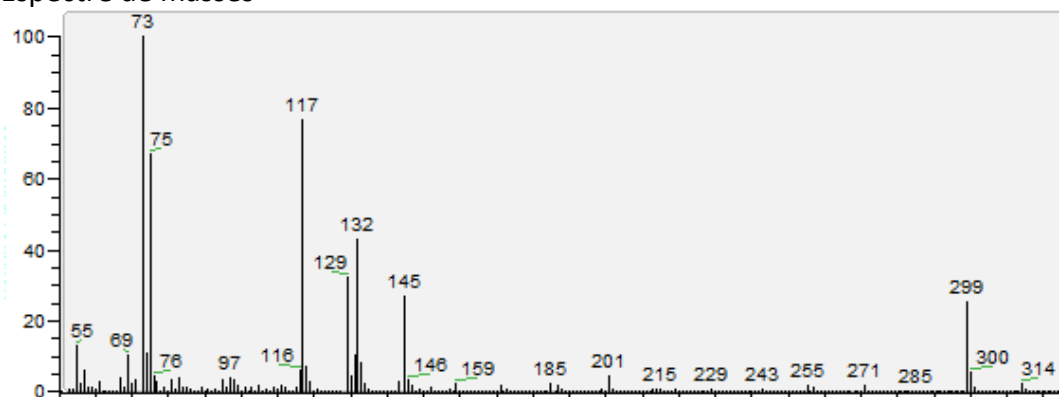
- Espectre de masses



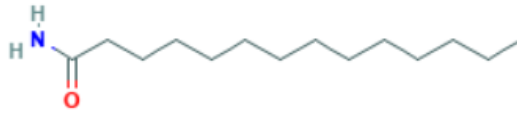
- Temps de retenció: 11,50
- Hexadecanoat de trimetilsilil (C₁₈H₃₈O₂Si) (Mm=300)



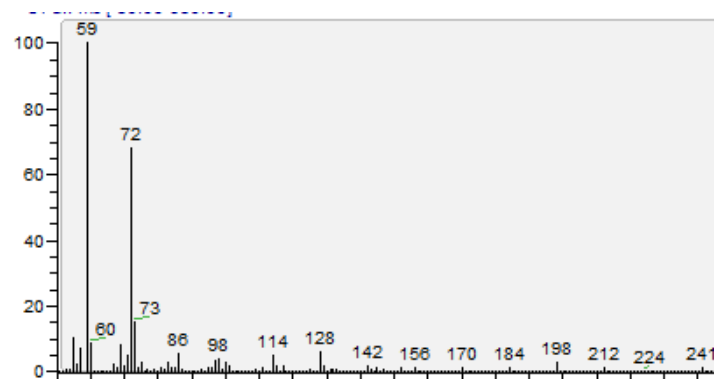
- Espectre de masses



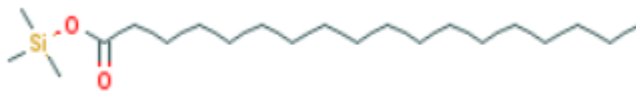
- Temps de retenció: 11,74
- TetradeCANAMIDA (C₁₄H₂₉NO) (Mm=227)



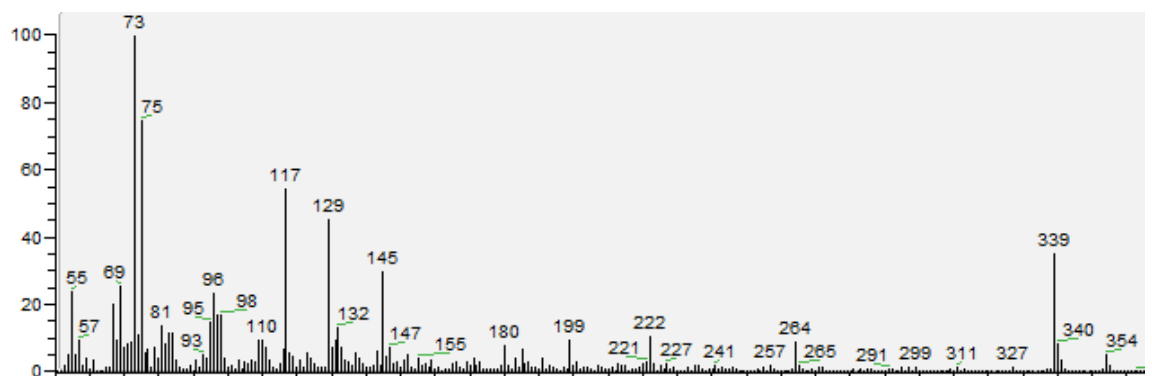
- Espectre de masses



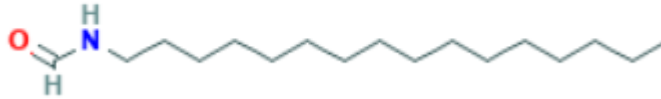
- Temps de retenció: 12,83
- Octadecanoat de trimetilsilil (C₂₁H₄₄O₂Si) (Mm=356)



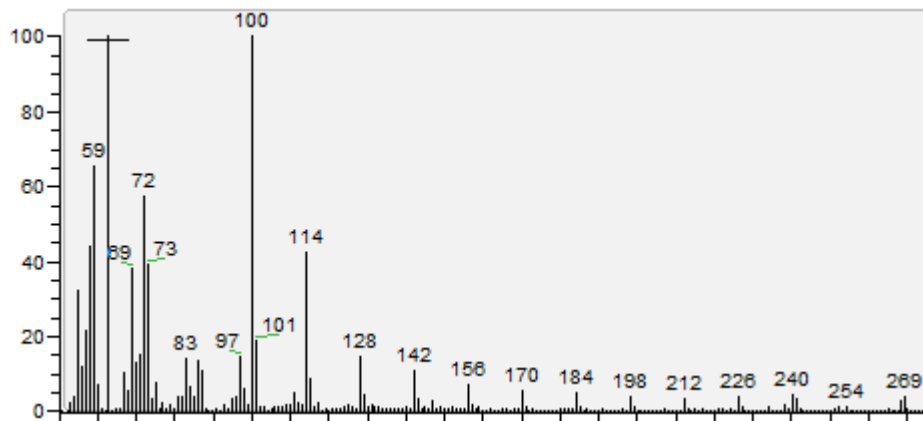
- Espectre de masses



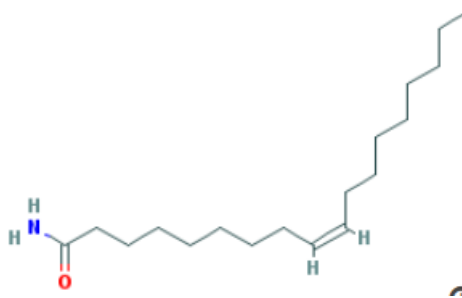
- Temps de retenció: 13,45
- Hexadecil formamida ($C_{17}H_{35}NO$) (Mm=269)



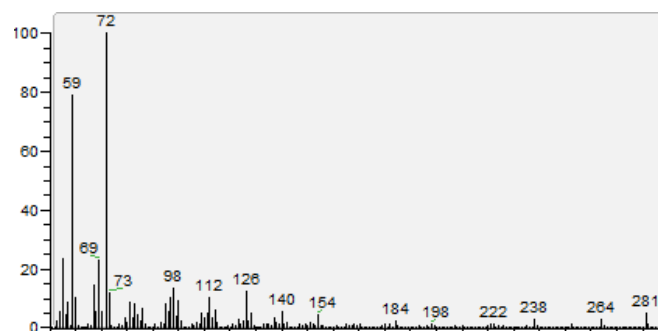
- Espectre de masses



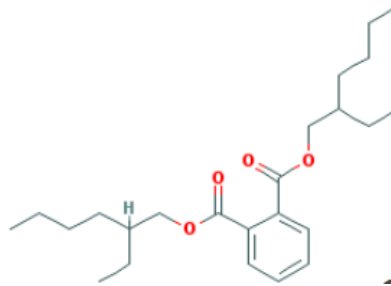
- Temps de retenció: 14,44
- 9-Oleamida ($C_{18}H_{35}NO$) (Mm=281)



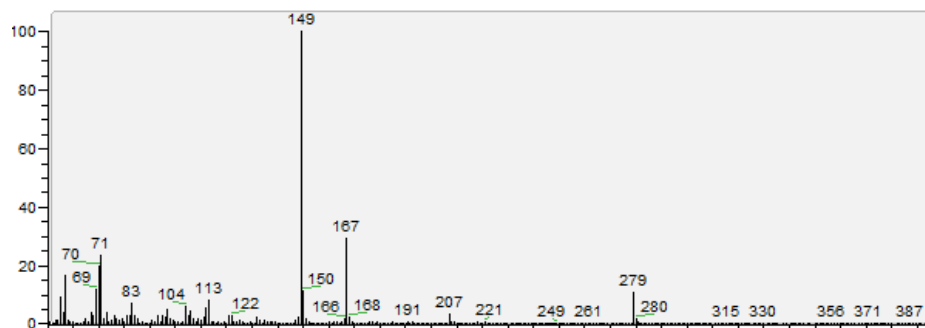
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 16,89
 - DEHP "ftalat" ($C_{24}H_{38}O_4$) (Mm=390)



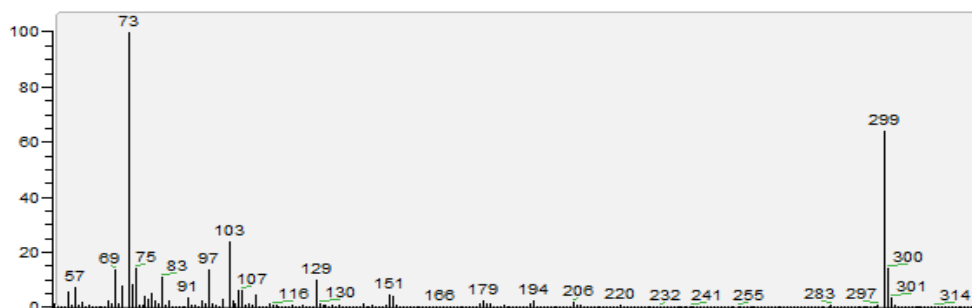
- Espectre de masses



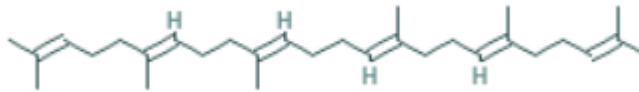
- Temps de retenció: 18,71
 - Hexadecanol ($C_{16}H_{34}O$) (Mm=314)



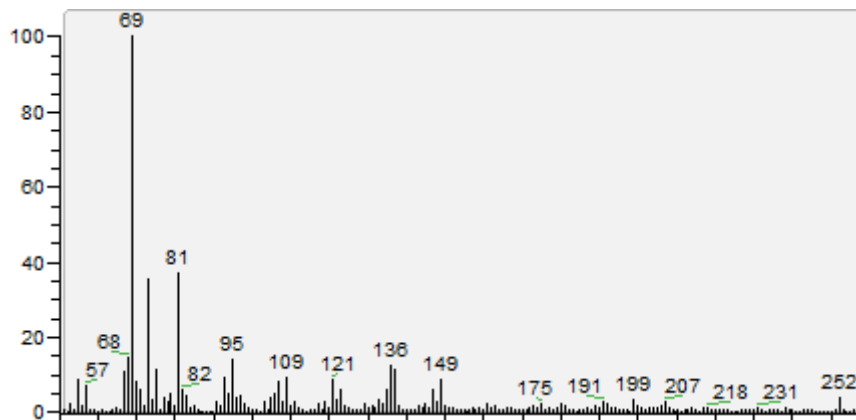
- Espectre de masses



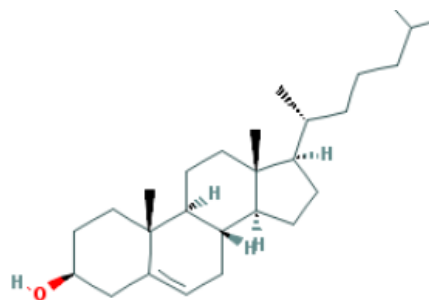
- Temps de retenció: 22,31
- Squalè ($C_{30}H_{50}$) (Mm=410)



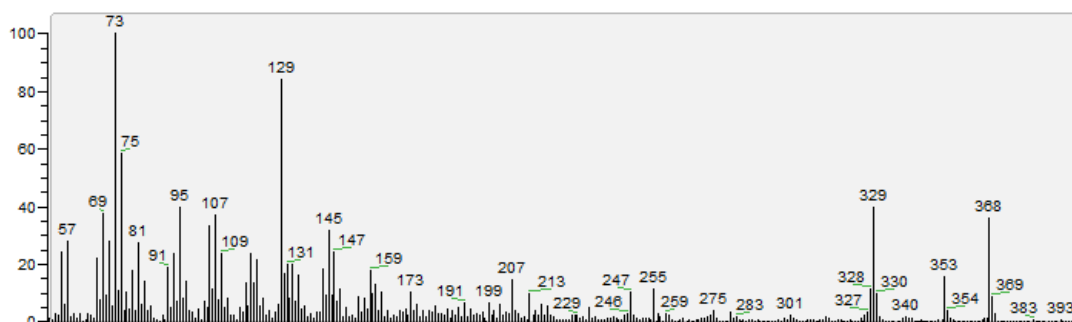
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 29,66
- Colesterol (CHOLEST-5-EN-3 β -OL) ($C_{27}H_{46}O$) (Mm=382)



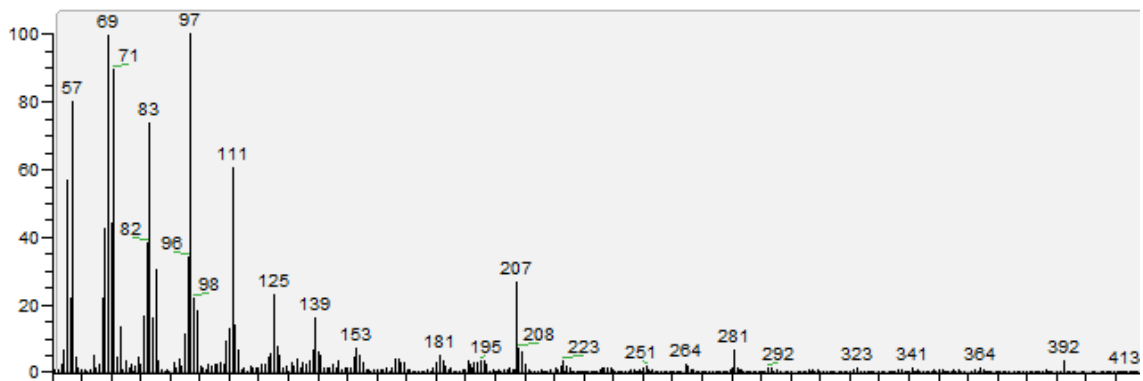
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 30,44
 - Octacosanol ($C_{28}H_{58}O$) (Mm=410)



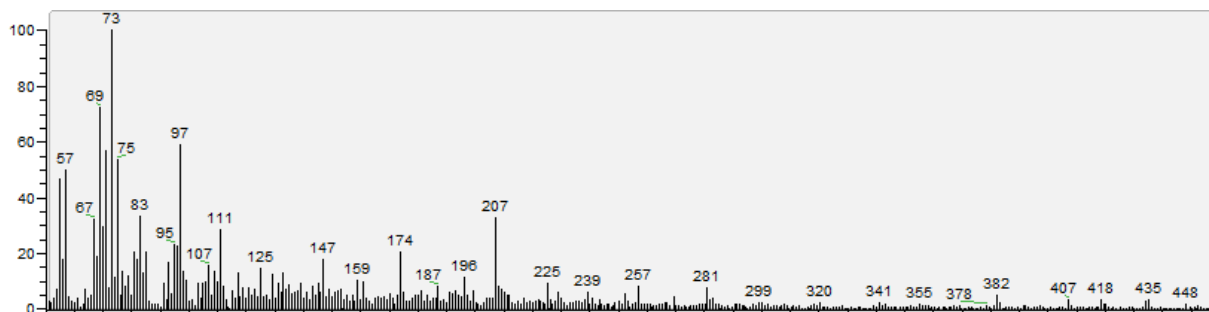
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 30,97
 - Dotriacontè ($C_{32}H_{64}$) (Mm=448)



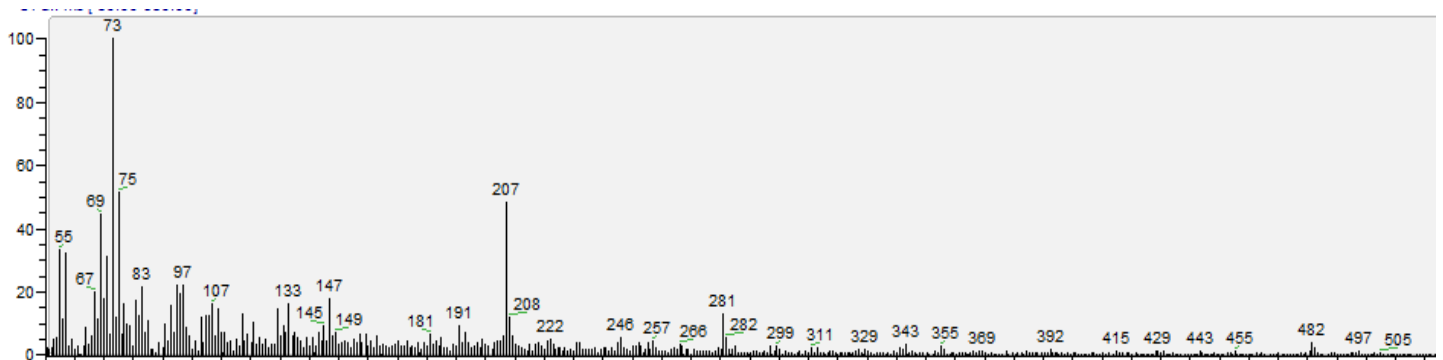
- Espectre de masses



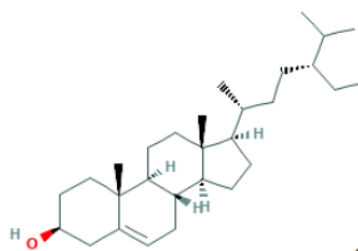
- Temps de retenció: 32,80
- Nonacosanoat de trimetilsilil ($C_{32}H_{66}O_2Si$) (Mm=510)



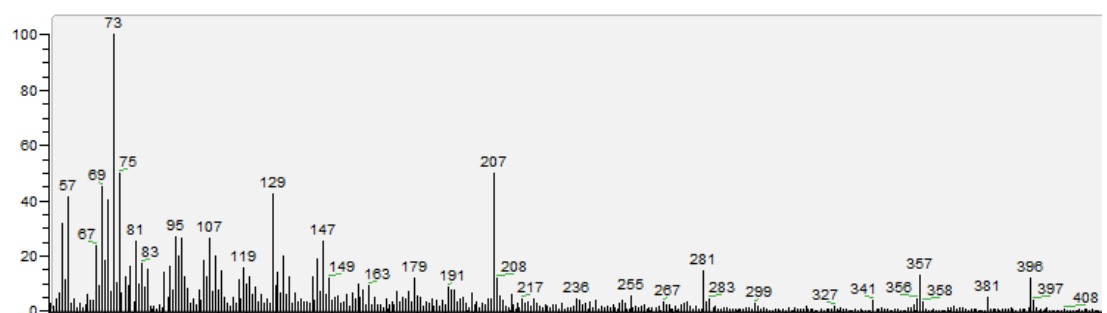
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 34,51
- β -Sitoesterol($C_{29}H_{50}O$) (Mm=414)



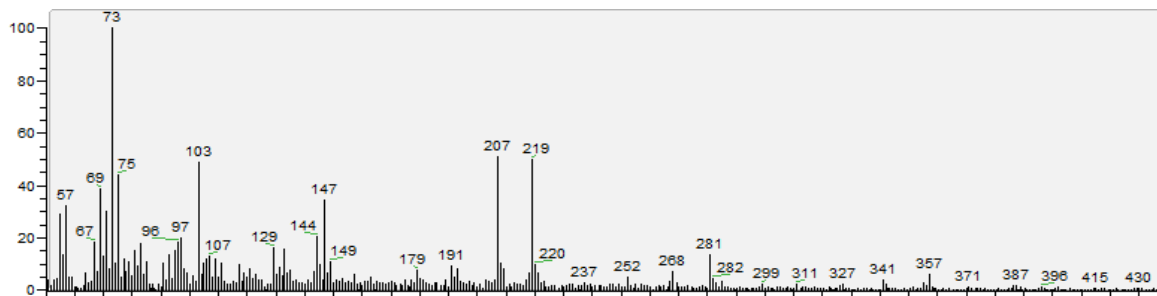
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 34,70
- Octacosan-1,3-diol($C_{28}H_{58}O_2$) (Mm=426)



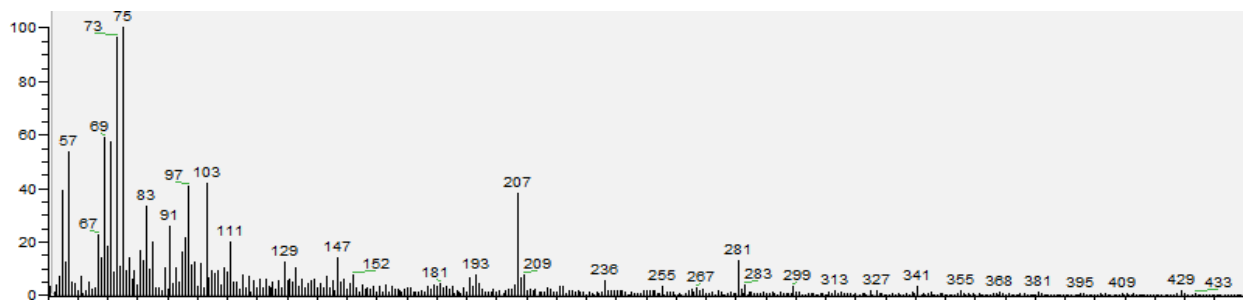
- Espectre de masses



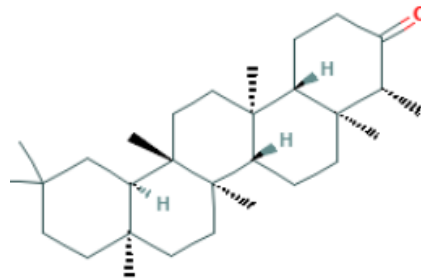
- Temps de retenció: 35,59
- Tricontanol($C_{30}H_{62}O$) (Mm=438)



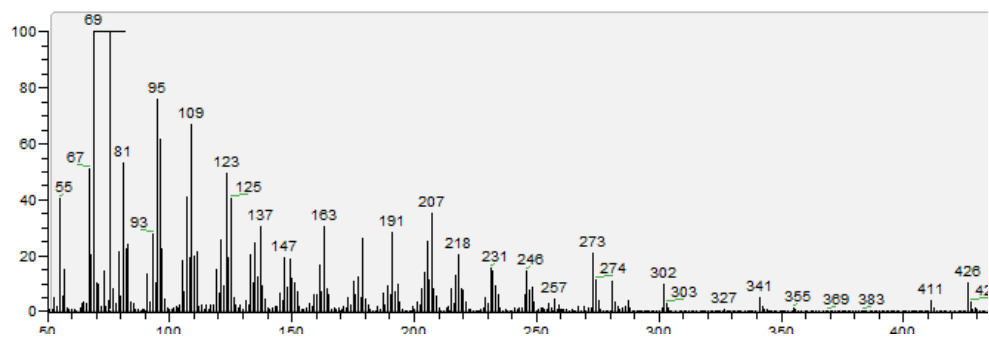
- Espectre de masses



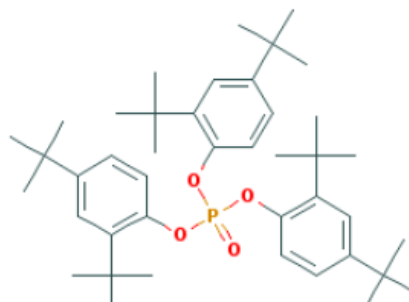
- Temps de retenció: 39,00
 - Friedelina ($C_{30}H_{50}O$) (Mm=426)



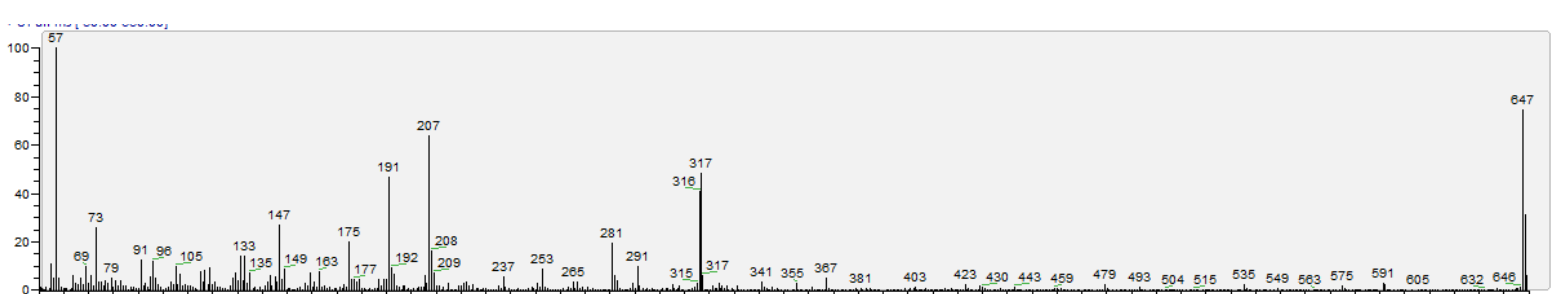
- Espectre de masses



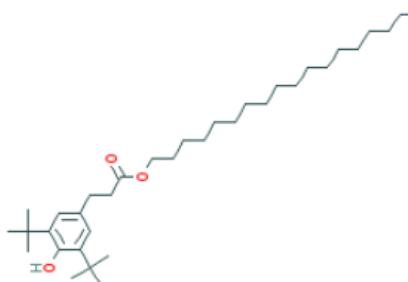
- Temps de retenció: 41,28
 - Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfat ($C_{42}H_{63}PO_4$) (Mm=662)



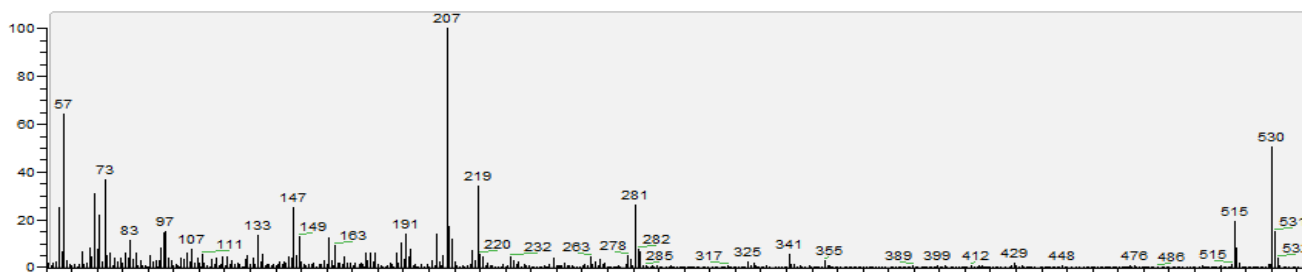
- Espectre de masses



- Temps de retenció: 41,91
- IRGANOX 1076 (C₃₅H₆₂O₃) (Mm=530)



- Espectre de masses



7.2 – CLASSIFICACIÓ DE COMPOSTOS

Com s'ha fet amb els sediments, procedeix a classificar els compostos per famílies:

Naturals:

- ALCANS:
 - Pentadecà
 - Hexadecà
 - Heptadecà
 - Octadecà
 - Nonadecà

- ALQUENS:
 - Pentadecè
 - Hexadecè
 - Esqualè
 - Dotriacontè

- ALCANOLS:
 - Dodecanol
 - Hexadecanol
 - Octacosanol
 - Tricontanol
 - Octacosan-1,3-diol

- ÀCIDS ALCANOICS:
 - Àcid nicotínic
 - Dodecanoat de trimetilsilil
 - Tetradecanoat de trimetilsilil
 - Pentadecanoat de trimetilsilil
 - Hexadecanoat de trimetilsilil
 - Octadecanoat de trimetilsilil
 - Nonacosanoat de trimetilsilil

- ALCANALS:
 - Pentadecanal
 - Hexadecanal

- TRITERPENOIDES:
 - Colesterol (Tetracíclic)
 - Sitoesterol (...)

Artificials:

- Diterbutil fenol
- Dibutil ftalat
- DEHP “FTALAT”
- tris(2,4-ditert-butilphenil)fosfat
- Irganox 1076

Compostos nitrogenats:

- Bpiridina
- Tetradecamida
- Oleoamida
- Hexadecil formamida

7.3 – QUANTIFICACIÓ DELS COMPONENTS

Usant les eines proporcionades pel Software Xcalibur s'ha calculat l'àrea de tots els pics coneguts del cromatograma. Aquesta és la taula resultant:

Taula 5. Identificació dels compostos extrets de la mostra d'aigua i percentatge que representen

Component	Àrea	Percentatge
Àcid nicotínic	1748879464	10.25
Pentadecè	41283090	0.24
Pentadecà	56668681	0.33
Diterbutilfenol	744778252	4.37
Bpiridina	254567149	1.49
Dodecanol	43306989	0.25
Hexadecè	190309815	1.12
Hexadecà	232307553	1.36
Dodecanoat de trimetilsilil	150011933	0.88
Heptadecà	75132521	0.44
Pentadecanal	339918066	1.99
Octadecà	345126369	2.02
Hexadecanal	860917717	5.05
Tetradecanoat de trimetilsilil	444676326	2.61

Nonadecà	87566623	0.51
Pentadecanoat de trimetilsilil	1170926452	6.87
Dibutil ftalat	1606632795	9.42
Hexadecanoat de trimetilsilil	3971402003	23.28
Tetradecanamida	583679585	3.42
Octadecanoat de trimetilsilil	243707443	1.43
Hexadecil formamida	269239167	1.58
Oleamida	45071814	0.26
DEHP	68048638	0.40
Hexadecanol	2369282028	13.89
Squalè	98976977	0.58
Colesterol	76785497	0.45
Octacosanol	16796047	0.10
Dotriacontè	13360711	0.08
Nonacosanoat de trimetilsilil	7462775	0.04
β -Citoesterol	11687184	0.07
Octacosandiol	3095596	0.02
Tricontanol	32406530	0.19
Friedelina	532852327	3.14
Tris(2,4-ditert-butilphenil)fosfat	213187640	1.25
IRGANOX 1076	106081054	0.62
Σ	17056132811	100.00

Si agafem l'àrea total de tot el cromatograma (incloent compostos desconeguts) obtenim una àrea total 34984873031, si comparem aquesta àrea amb l'àrea dels compostos coneguts (17056132811) sabem que de tota la mostra, hem reconegut un 48,75% dels components.

Si apliquem aquests percentatges a les famílies de l'apartat 7.2:

- NATURALS →74,05%
 - Alcans →4,66%
 - Alquens →2,02%
 - Alcanols→14,45%
 - Àcids alcanòics→ 45,36%
 - Alcanals→7,04%
 - Triterpenoides→0,52%
- ARTIFICIALS →16,06%
- COMPOSTOS NITROGENATS →6,75%

Com ja s'ha explicat en les taules de l'apartat 6.2, 6.4 i 6.5 per tal d'arribar al 100% necessitem sumar la friedelina, que al ser el patró intern no forma part de cap família.

7.4 – DOCUMENTACIÓ DELS COMPOSTOS

A continuació s'explicarà la possible procedència dels components trobats. Molts d'aquests compostos ja han estat documentats en l'apartat 6.4, aquests repetits seran explicats més breument.

Naturals:

- **Alcans lineals:** Com ja s'ha explicat en l'apartat 6.4 la procedència dels alcans depèn del nombre de Carbonis que contingui la cadena lineal. Quan la cadena té de 23 a 27 carbonis la procedència pot ser de maresmes i les cadenes de 29 a 31 carbonis són representatives de prades o pantans. Les cadenes amb longitud de 15, 17 o 19 són pròpies de membranes d'algues o bacteris, les cadenes de 14, 16, 18 i 20 també tenen fonts bacterianes (Prahl i Pinto, 1987)
- **Alquens lineals:** Solen comprendre homòlegs 14 a 30 àtoms i l'origen d'aquests són determinades algues, plantes superiors o bé la deshidratació d'alcohols (Tulloch, 1976)
- **Alcanols:** Els de cadena curta centrades al voltant de cadenes de 16 carbonis provenen de bacteris i algues, els centrats en cadenes de 22 provenen de microorganismes que descomponen algues. Els centrats en cadenes llargues de 26 provenen de plantes superiors (Fukushima i Ishiwatari, 1984)..
- **Alcandiols:** La majoria d'aquests compostos comprenen sèries homòlogues de 28 a 32 àtoms amb majoria de nombres parells i els dos grups hidroxil (OH) en posició 1 i 15. Aquests components han estat identificats en sediments marins i lacustres (Ambient humit com un aiguamoll). La hipòtesi general és que l'origen d'aquets components són plantes superiors tal com el pi blanc (*Pinus alhepensis*), el Canyís (*Phragmites australis*) i el Jonc Boval (*Scirpus holoschoenus*). Per identificar aquest compost ens fixarem en els pics 73 i 75 del espectre de masses.
- **Alcanals:** Els Alcanals d' entre 16 i 32 tenen un predomini de carbonis parells i poden provenir de pissarres bituminoses o sediments marins costaners.

Quan els Alcanals superen els 22 carbonis també és possible que provinquin de plantes superiors. Les distribucions entre C_{14} i C_{24} sense predomini parell-senar han estat trobades en bacteris.

- **Àcids carboxílics:** Quan un àcid té menys de 20 carbonis indica que el seu origen és bacterià o algal, mentre que el predomini d'àcids saturats parells entorn d C_{22} - C_{30} indica un origen de plantes superiors (Fukushima i Ishiwatari, 1984).
- **Triterpenoides (Esterols):** Els esterols són presents en tots els essers vius, tan animals com vegetals, per tant atribuir un origen a aquests compostos és molt complex

Contaminants:

- **Ftalats:** S'utilitzen com a plastificants per ablanir els plàstics i com a solvents en una ampla gama de productes, tal com perfums, esmalt d'ungles, laca de cabell, detergent, joguines i paquets d'aliments (Orok, Bassey, Ekpo, Inyang i Offem, 2013).
- **IRGANOX 1076/Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfat:** L'Irganox 1076 (octadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) és un dels antioxidants més usats. Té un pes molecular elevat i està específicament recomanat per usar per estabilitzar substrats orgànics tal com plàstics, fibres sintètiques... La seva oxidació produeix Tris (2,4-ditert-butilfenil) fosfat (Simoneit, Patricia i Medeiros, 2005).
- **ESTERS (Diterbutil de fenol):** El diterbutil fenol s'usa com a additiu en fuels, el qual és usat per els tractors i vehicles agraris de la zona del voltant del aiguamoll de la bòbila.

Compostos nitrogenats:

- **Bipiridina:** La Bipiridina és un compost usualment usat en adhesius, segellants, en pintures i en vernissos.

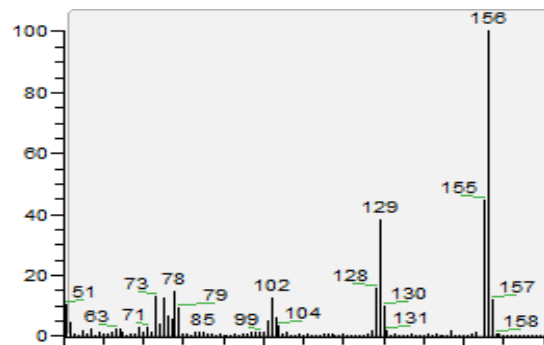


Figura 37: Espectre de masses de la Bipiridina. Font: Xcalibur

- **Tetradecanamida:** Les plantes macròfites que colonitzen la Bòbila de Santpedor, el Canyís (*Phragmites australis*) i el Jonc Boval (*Scirpus holoschoenus*), contenen en els seus teixits amides com la Tetradecanamida.

La tetradecanamida sintètica s'usa en l'indústria com a inhibidor de la corrosió i plastificant.

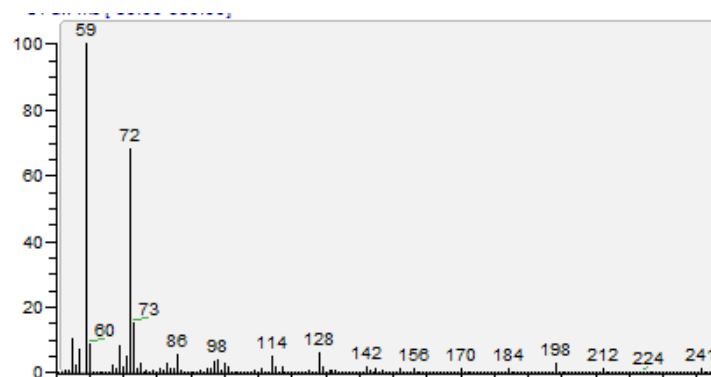
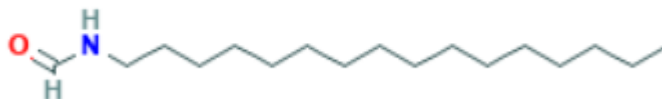


Figura 38: Espectre de masses de la Tetradecanamida. Font: Xcalibur

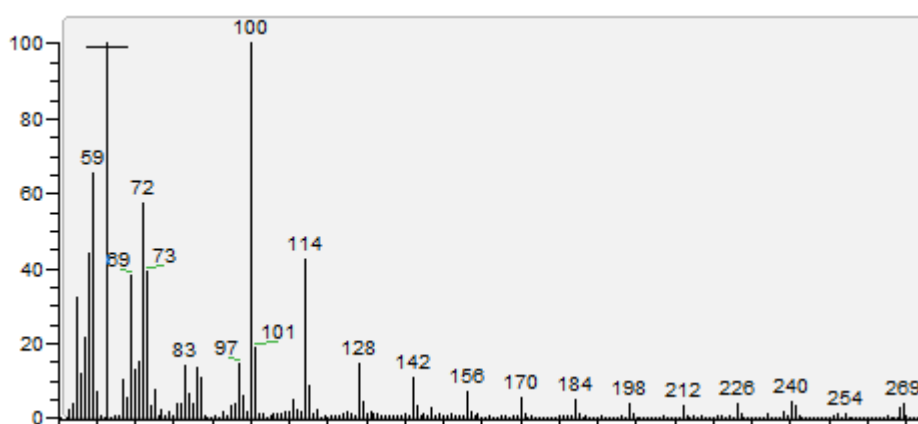
- **Oleamida:** Al ser una amida està present en les plantes macròfites de la Bòbila de Santpedor

L'oleamida sintètica, s'utilitza en l'indústria com agent lubricant i inhibidor de la corrosió. S'ha demostrat que l'Oleamida en molts casos es separa dels plàstics i afecta als resultats experimentals (Mittelstaedt, 2008)

- **Hexadecil formamida:** Com en el cas de l' Hexadecil piridina trobada en els sediments, l' Hexadecil formamida és molt poc usual i no és trobada en la natura. Com en el cas de la piridina un possible origen de la formamida seria una alteració d'un àcid de 16 carbonis, ja sigui per efecte del reactiu BSTFA o una degradació del tub de la mostra.



Imatge 39: Formula empírica de l'Hexadecil formamida Font: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/547862>



Imatge 30: Espectre de masses de l'hexadecil formamida . Font: Xcalibur

7.5 - DISCUSSIÓ DE L' AIGUA

7.5.1 – COMPOSTOS NATURALS

En la mostra d'aigua s'han identificat una sèrie d'homòlegs d'alcans amb un nombre d'àtoms de carbonis comprés dins de l' interval C_{15} - C_{19} . L'alcà més abundant ha sigut l'octadecà (2%; C_{18}). En l'apartat 7.4 (*Documentació dels compostos*) s'ha explicat que els alcans amb cadenes de C_{15} - C_{20} tenen origen bacterians.

S'han identificat 4 alquens diferents: pentadecè ($C_{15:1}$; 0,2%), hexadecè ($C_{16:1}$; 1,1%), esqualè ($C_{30:6}$; 0,6%) i el dotriacontè ($C_{32:1}$; 0,1%). L'origen dels alquens són determinades algues i plantes superiors (apt 7.4)(Tulloch, 1976).

Els alcohols identificats han sigut el dodecanol (C_{12}), l'hexadecanol (C_{16}), l'octacosanol (C_{28}), l'octacosandiol (C_{28}) i el tricintanol (C_{33}). Al ser de cadena curta el dodecanol i l'hexadecanol provenen de bacteris i algues i els de cadena llarga (octacosanol i tricintanol) provenen de plantes superiors (apt 7.4). L' octacosandiol té origen en el pi blanc (*Pinus alpestris*), en el canyís i el Jonc Boval (Fukushima i Ishiwatari, 1984; apt 7.4)

Els àcids alcanòics identificats han sigut: l'àcid dodecanoic (C_{12}), l'àcid tetradecanoic (C_{14}), l'àcid pentadecanoic (C_{15}), l'àcid hexadecanoic (C_{16}), l'àcid octadecanoic (C_{18}) i l'àcid nonacosanoic (C_{29}). El més abundant de tots ha sigut l'àcid hexadecanoic amb un 23% (àcid palmític) que és present en totes les plantes (algues, plantes superiors i plantes inferiors). Els àcids amb menys de 20 àtoms de carbonis provenen de bacteris o algues mentre que els àcids saturats de cadena llarga (nonacosanoic) prové de plantes superiors, normalment macròfits (Fukushima i Ishiwatari, 1984)..

L'àcid nicotínic és un àcid cíclic que ha tingut una abundància del 10%. Tal com el seu nom indica el seu origen és la nicotina.

Els alcanals identificats són el pentadecanal (C_{15}) i l'hexadecanal (C_{16}). L'alcanal més abundant ha estat l'hexadecanal amb un 5%. En l'apartat 7.4 (*Documentació dels compostos*) s'ha explicat que els alcans amb sèrie homòloga d'interval C_{14} - C_{24} poden provenir de bacteris.

S'han identificat dos esterols, el colesterol i el sitoesterol, dels quals el primer és el més abundant (5%). Quan el colesterol és més abundant que el sitoesterol indica un origen antropogènic humà, normalment d'origen fecal (Froehner i Sáñez, 2013)

7.5.2 – COMPOSTOS ARTIFICIALS

Els ftalats identificats en la mostra d'aigua han sigut el dibutil ftalat (DBP) i el DEHP sent el primer el més abundant (10%). Els Ftalats provenen de plastificants i solvents (apt 7.4; Oroket *al.*, 2013). En l'aigua s'han identificat un nombre menys abundant d'ftalats que els que s'han identificat en els sediments. És possible que els sediments tinguin més ftalats per que acumulen matèria orgànica conforme el temps avança, en canvi l'aigua només reflexa el contingut del moment de la recollida de la mostra.

Com en el cas dels sediments, s'ha identificat l'irganox 1076 i elTris (2,4-ditert-butilfenil) fosfat, que com s'ha dit són dos contaminants molt comuns en els medis aquàtics (Simoneitet *al.*, 2005; apt7.4)). El més abundant en les mostres ha sigut el Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfat amb un 1%.

L'últim component artificial reconegut ha sigut el diterbutil de fenol (4%) que com s'ha explicat en el cas del sediments, la seva procedència són els fuels, possiblement de vehicles agraris.

7.5.2 – COMPOSTOS NITROGENATS

S'han identificats dos compostos de les famílies de les amides, la tetradecanamida (3%) i l'oleamida (0,5%). Les amides són presents en les plantes macròfites de la Bòbila de Santpedor com el Canyís (*Phragmitesaustralis*) i el Jonc Boval (*Scirpusholoschoenus*). A part la tetradecanida sintètica s'usa en l'industria com a inhibidor de la corrosió i plastificant i la oleamida sintètica s'utilitza com agent lubricant i inhibidor de la corrosió (Mittelstaedt, 2008).

En el cas de la biperidina i l'hexadecil formamida són compostos molt poc habituals. És probable que siguin artefactes formats en el vial pel pas del temps tal com ha ocorregut amb l'hexadecil piperidina dels sediments.

8 – CONCLUSIONS

En aquest treball s'han analitzat tres mostres de sediments i una d'aigua de la Bòbila de Santpedor, un aiguamoll d'aigua dolça, usant el mètode GC-MS, espectrometria de masses acoblada a un cromatògraf de gasos.

S'han identificat 45 compostos diferents en els sediments i 34 en l'aigua i se'ls ha atribuït un origen natural o bé artificial.

S'han classificat en les famílies següents: alcans, alquens, alcanols, alcanals, àcids alcanòics, esterols, triterpenoidesn pentacíclics, contaminants i compostos nitrogenats.

Els components de les mostres s'han quantificat en base a l'àrea dels pics en els cromatogrames i s'ha calculat el percentatge que representen.

9 – BIBLIOGRAFÍA

- 1- F. X. De las Heras, 1991. Geoquímica orgànica de conques lacustres fòssils. Institut d'estudis catalans, arxius de la secció de ciències, XCVII.
- 2- Hoffmann, E. de. i Stroobant, V., 2001. *Massspectrometry: principlesandapplications*. Wiley. ISBN 0471485667.
- 3- Esteban, L., 1993. *La Espectrometria de masas en imagenes* [en línia]. ACK Editores. ISBN 84-87687-18-0.
- 4- Purcaro, G., Tranchida, P. Q., Barp, L., Moret, S., Conte, L. S., & Mondello, L. (2013). Detailedelucidation of hydrocarboncontamination in foodproductsbyusingsolid-phaseextractionandcomprehensive gas chromatographywith dual detection. *AnalyticaChimica Acta*, 773, 97–104.
- 5- Jenke, D. R., Story, J., & Lalani, R. (2006). Extractables/leachablesfromplastictubingused in productmanufacturing. *International Journal of Pharmaceutics*, 315(1–2), 75–92.
- 6- Nerín, C., Asensio, E., & Jiménez, C. (2002). Supercritical Fluid Extraction of PotentialMigrantsfrom Paper andBoardIntended for Use As FoodPackaging Materials. *AnalyticalChemistry*, 74(22), 5831–5836.
- 7- Golovin, A. V., & Polubotko, A. M. (2017). Manifestation of a strongquadrupoleinteractionandpeculiarities in the SERS and SEHRS spectra of 4,4'-bipyridine. *Physics of theSolid State*, 59(7), 1368–1376.
- 8- Bortnikov, G. N., Vasileiskaya, N. S., Gorbunova, L. V., Nikulina, N. P., & Yashia, Y. I. (1970). Gas-chromatographicseparation of silicon-containingstericallyhinderedphenolsandtheiroxidationproducts. *Bulletin of theAcademy of Sciences of the USSR Division of ChemicalScience*, 19(3), 635–636.
- 9- Kowalski, R., Sugier, D., Sugier, P., & Kołodziej, B. (2015). Evaluation of thechemicalcomposition of essentialoilswithrespect to thematurity of flowerheads of *Arnica montana* L. and *Arnica chamissonis* Less. cultivated for industry. *Industrial Cropsand Products*, 76, 857–865.
- 10- Cravatt, B. F., Prospero-Garcia, O., Siuzdak, G., Gilula, N. B., Henriksen, S. J., Boger, D. L., & Lerner, R. A. (1995). ChemicalCharacterization of a Family of BrainLipidsThatInduceSleep. *Science, New Series*, 268(9), 1506–1509.
- 11- Ekpo, B., Oyo-Ita, O. E., Ekpo, B. O., Oyo-Ita, I. O., & Offem, J. O. (2014). PhthalatesandOtherPlastic Additives in Surface Sediments of the Cross River System, S.E. Niger Delta, Nigeria: EnvironmentalImplication. *EnvironmentandPollution*, 3(1).

- 12- Rontani, J.-F., & Aubert, C. (2004). Trimethylsilyltransfer during electron ionization mass spectral fragmentation of some ω -hydroxycarboxylic and ω -dicarboxylic acid trimethylsilyl derivatives and the effect of chain length. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18(17), 1889–1895.
- 13- Bernd R. T. Simoneit, *, †, ‡, Patricia M. Medeiros, †, ‡ and, & Didyk §, B. M. (2005). Combustion Products of Plastics as Indicators for Refuse Burning in the Atmosphere.
- 14- Reemtsma, T., & Quintana, J. B. (2006). Analytical Methods for Polar Pollutants. In *Organic Pollutants in the Water Cycle* (pp. 1–40). Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 15- Dimbat, M., Porter, P.E. i Stross, F.H., 1956. Apparatus Requirements for Quantitative Applications. A: *Analytical Chemistry* [en línia]. Vol. 28, núm. 3, p. 290-297.
- 16- Meyers, P.A. i Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry— an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. A: *Organic Geochemistry* [en línia]. Vol. 20, núm. 7, p. 867-900.
- 17- Froehner, S., & Sáñez, J. (2013). Evaluation of potential sewage contamination by fecal sterol biomarkers adsorbed in natural biofilms. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(11), 2080
- 18- Prahl, F. G., & Pinto, L. A. (1987). A geochemical study of long-chain n-aldehydes in Washington coastal sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6), 1573–1582.
- 19- Tulloch, A. P. (1976). Chemistry of waxes of higher plants. *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*.
- 20- Fukushima, K., & Ishiwatari, R. (1984). Acid and alcohol compositions of wax esters in sediments from different environments. *Chemical Geology*, 47(2), 41-56.

10–WEBGRAFÍA

- 1- ThePubChem Project. A: [en línia]. [Consulta: 27 juny 2018]. Disponible a: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
- 2- ICHN - El medi natural del Bages. A: [en línia]. [Consulta: 1 maig 2018]. Disponible a: <https://ichn.iec.cat/Bages/ICHN/cichn.htm>.
- 3- Time-of-Flight MassSpectrometry. A: [en línia]. [Consulta: 22 abril 2018]. Disponible a: <http://hpst.cz/sites/default/files/attachments/5990-9207en-time-flight-mass-spectrometry.pdf>.
- 4- Clima Santpedor - meteoblue. A: [en línia]. [Consulta: 14 abril 2018]. Disponible a: https://www.meteoblue.com/es/tiempo/pronostico/modelclimate/santpedor_esp_aña_3110934.
- 5- Santpedor. A: [en línia]. [Consulta: 14 abril 2018]. Disponible a: <http://www.catalunya.com/santpedor-2-1-81923?language=ca>.
- 6- Ajuntament de Santpedor.L'Aiguamoll de la Bòbila. A: [en línia]. [Consulta: 13 abril 2018]. Disponible a: <http://aiguamollbobila.blogspot.com/>.
- 7- catecholamine (CHEBI:33567). A: [en línia]. [Consulta: 14 maig 2018]. Disponible a: <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=3468>.
- 8- Compound Report Card. A: [en línia]. [Consulta: 12 maig 2018]. Disponible a: <https://www.ebi.ac.uk/chembl/db/index.php/compound/inspect/ChEMBL272485>
- 9- Ionización por impacto electrónico e ionización química. A [Consulta: 29 maig 2018]. Disponible a: <http://www.um.es/LEQ/Atmosferas/Ch-V-1/F51s10p1.htm>