



**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA**

ESCOLA TÉCNICA SUPERIOR DE ENXEÑARÍA



Escola
Técnica
Superior
de Enxeñaría



MÁSTER EN ENXEÑARÍA AMBIENTAL

**“Determinación de elementos críticos tecnolóxicos en
mostras de pescados e moluscos mediante ICP-MS”**

Traballo Fin de Máster

Alba Fernández del Río

Xullo 2019

Dona Elena M^a Peña Vázquez e **Dona M^a Carmen Barciela Alonso**, Profesoras Contratadas Doutoradas, ambas do Departamento de Química Analítica, Nutrición e Bromatoloxía da Universidade de Santiago de Compostela.

Informan

Que o traballo desenvolto por **Alba Fernández del Río**, denominado "*Determinación de elementos críticos tecnolóxicos en mostras de pescados e moluscos mediante ICP-MS*", foi realizado baixo a súa dirección nos laboratorios do Grupo de Elementos Traza, Espectroscopía e Especiación (GETEE) do Departamento de Química Analítica, Nutrición e Bromatoloxía, na Facultade de Química da Universidade de Santiago de Compostela.

Autorizan

A presentación da memoria adxunta como Traballo Fin de Máster.

Santiago de Compostela, a 28 de xuño de 2019.

Fdo: Dona Elena M^a Peña Vázquez

Dona M^a Carmen Barciela Alonso

LISTA DE ACRÓNIMOS

AdCSV	Voltametría de redisolución catódica (<i>Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry</i>)
CRM	Material de referencia certificado (<i>Certified Reference Material</i>)
ES	Xisto europeo (<i>European Shale</i>)
HREEs	Terras raras pesadas (<i>Heavy Rare Earth Elements</i>)
ICP-OES	Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
KED	Discriminación segundo enerxía cinética (<i>Kinetic Energy Discrimination</i>)
LOD	Límite de detección (<i>Limit of Detection</i>)
LOQ	Límite de cuantificación (<i>Limit of Quantification</i>)
LREEs	Terras raras lixeiras (<i>Light Rare Earth Elements</i>)
LSTCEs	Elementos críticos tecnolóxicos menos estudados (<i>Less Studied Technology-Critical Elements</i>)
NAA	Análise por activación de neutróns (<i>Neutron Activation Analysis</i>)
PGEs	Elementos do grupo do platino (<i>Platinum Group Elements</i>)
REEs	Terras raras (<i>Rare Earth Elements</i>)
TCEs	Elementos críticos tecnolóxicos (<i>Technology-Critical Elements</i>)
XRF	Fluorescencia de raios X (<i>X-ray Fluorescence</i>)

Índice

1.	RESUMO	7
2.	INTRODUCCIÓN	9
2.1.	Interese dos elementos críticos tecnolóxicos (TCEs)	9
2.1.1.	Elementos do grupo do platino (PGEs)	10
2.1.2.	Terras raras (REEs).....	11
2.1.3.	Elementos críticos tecnolóxicos menos estudados (LSTCEs), talio, torio e uranio	14
2.2.	Elementos traza en pescados e moluscos.....	17
2.3.	Determinación de TCEs en pescados e moluscos	20
2.3.1.	Principios da espectrometría de masas con plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)	21
2.3.2.	Determinación de TCEs en pescados e moluscos mediante ICP-MS	22
3.	OBJECTIVO	27
4.	INSTRUMENTACIÓN, MATERIAL E REACTIVOS.....	29
4.1.	Instrumentación	29
4.2.	Material	29
4.3.	Reactivos	30
4.4.	Limpeza do material.....	31
5.	PROCEDEMENTO EXPERIMENTAL.....	33
5.1.	Tratamento das mostras de pescados e moluscos	33
5.1.1.	Moenda das mostras.....	33
5.1.2.	Dixestión das mostras	34
5.2.	Disección de mexillóns	34
5.3.	Dixestión do material de referencia certificado.....	35
5.4.	Determinación de TCEs en mostras de pescados e moluscos mediante ICP-MS.....	35
5.4.1.	Preparación dos calibrados e mostras	35
5.4.2.	Condições instrumentais.....	36
6.	RESULTADOS E DISCUSIÓN.....	40
6.1.	Selección dos isótopos e o modo de medida	40
6.2.	Rectas de calibrado	43
6.3.	Límites de detección e de cuantificación	45
6.4.	Repetibilidade	47
6.5.	Exactitude.....	48
6.6.	Aplicacións.....	50

6.6.1.	Determinación de TCEs en muestras de pescados e moluscos.....	50
6.6.2.	Disección de mexillóns	62
7.	CONCLUSIÓNS	66
	BIBLIOGRAFÍA.....	68
	Anexo I. Resultados aplicación a mostrás	74
	Anexo II. Índice de táboas e figuras	78

RESUMO

1. RESUMO

Na actualidade incrementouse o uso dos denominados elementos críticos tecnolóxicos por mor dos avances nas tecnoloxías, o que implica a súa potencial liberación no medioambiente. Debido a isto, é de interese estudar a súa presenza en diferentes matrices medioambientais.

No presente traballo desenvólvese un método de determinación simultánea do contido total de elementos críticos tecnolóxicos (Ga, Ge, Y, Nb, Ru, Rh, In, Te, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, Pt, Tl e U) en mostras de pescados e moluscos comercializadas en Galicia (España), mediante espectrometría de masas con plasma acoplado indutivamente.

Dixeríronse cinco especies diferentes de pescados e catro de moluscos bivalvos mediante unha dixestión ácida asistida por microondas, empregando HNO₃ e H₂O₂. Mediante a avaliación dun material de referencia certificado de tecido de mexillón (BCR[®]-668), seleccionáronse os isótopos e o modo de medida (colisión con helio).

Os LODs obtidos variaron entre 0,03 ng/g (Tm e Lu) e 2,21 ng/g (Te), e as medicións instrumentais foron precisas, con coeficientes de variación entre 1% (Ta) e 8% (Ga). Comprobouse tamén que o método é exacto, con recuperacións analíticas do 91% (Nb) ao 104% (Pt), e concentracións experimentais comparables ás certificadas no material de referencia.

Nas aplicacións a mostras, as concentracións foron moito maiores nos moluscos, mentres que nos pescados algúns dos elementos non puideron ser cuantificados. No estudo dos patróns de distribución das terras raras en moluscos, puido observarse que non existe contaminación antropoxénica. Por outra parte, comprobouse tamén que os mexillóns concentran os elementos críticos tecnolóxicos no hepatopáncreas.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Interese dos elementos críticos tecnolóxicos (TCEs)

Aproximadamente o 99,7% da codia terrestre está composta por un número relativamente pequeno de elementos (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P), mentres que a gran maioría dos que ocorren naturalmente, os chamados elementos traza, representan o 0,3% restante.

A pesares das baixas concentracións, o descubrimento e uso dos elementos traza por parte dos seres humanos remóntase a moitos miles de anos atrás, co uso do ouro, o cobre, a prata ou o chumbo, entre outros. O masivo requirimento de elementos traza para unha gran variedade de aplicacións, deu lugar á súa extracción extensiva da litosfera e, polo tanto, á alteración dos ciclos xeoquímicos e á súa dispersión e mobilización no medioambiente [1].

Hoxe en día, o desenvolvemento de novas tecnoloxías, en áreas como poden ser as comunicacións modernas, as enerxías renovables ou a medicina, require o uso de diferentes elementos cuxa existencia se consideraba unha simple curiosidade. Eses elementos son os coñecidos como elementos críticos tecnolóxicos (*Technology-Critical Elements*, TCEs) [2].

Os TCEs teñen a particularidade de que son escasos na superficie da Terra, pero á súa vez teñen un grande interese económico, por ofrecer características peculiares que se aplican nas novas tecnoloxías, de aí a denominación de “críticos” [3]. Dentro deles atópanse o Ga, In, Ge, Te, Nb e Ta, o Tl, os elementos do grupo do platino (Ir, Os, Pd, Pt, Rh e Ru), e a maioría dos elementos coñecidos como terras raras (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Y, Yb) [2].

Mentres que ao longo dos anos se avanzou considerablemente no estudo do comportamento ecotoxicolóxico e ambiental dos elementos máis empregados tradicionalmente (como As, Cd, Cr, Cu, Hg ou Pb), pouco se coñece dos TCEs. Este descoñecemento é debido principalmente a dous factores: en primeiro lugar, que as súas concentracións traza e ultratraza fan que a determinación analítica sexa

extremadamente dificultosa e, por outra parte, a ausencia dun rol industrial importante anos atrás, cando non tiñan o uso masivo que teñen na actualidade.

Porén, este escenario está cambiando rapidamente, e nos últimos anos aumentou o interese nos TCEs e as investigacións da presenza dos mesmos en diferentes compartimentos medioambientais [1]. Dado o aumento da extracción destes elementos, comprendeese que é necesario o estudo do seu comportamento ecotoxicolóxico e ambiental, e polo tanto é preciso desenrolar métodos analíticos axeitados para o seu estudo [4].

2.1.1. Elementos do grupo do platino (PGEs)

Os elementos do grupo do platino (*Platinum Group Elements*, PGEs) comprenden o platino (Pt), paladio (Pd), rodio (Rh), rutenio (Ru), iridio (Ir) e osmio (Os). Estes metais son nobres, quimicamente pouco reactivos, e atópanse na codia terrestre en moi baixas concentracións, formando parte de aliaxes naturais que conteñen principalmente platino.

Durante as últimas décadas os PGEs gañaron interese, debido a que están sendo introducidos no medioambiente principalmente polo seu uso nos convertedores catalíticos dos automóviles.

Os convertedores catalíticos son dispositivos que permiten reducir as emisións de gases contaminantes dos vehículos á atmosfera, como o monóxido de carbono, os óxidos de nitróxeno e os hidrocarburos. Os convertedores modernos son capaces de transformar máis do 90% destes gases en dióxido de carbono, nitróxeno e auga [5]. Estes dispositivos están recubertos de PGEs, os cales se desprenden da superficie dos mesmos por desgaste térmico e mecánico, dando lugar á súa liberación ao medioambiente [6]. Barbante e col. [5] estimaron que as emisións anuais de platino dos convertedores catalíticos dos automóviles poden acadar valores entre 0,5-1,4 toneladas ao ano.

Cabe mencionar que tamén se producen emisións adicionais de PGEs nos hospitais, en laboratorios dentais e nas industrias de procesado destes elementos, aínda que a fonte máis importante seguen sendo os convertedores catalíticos [7].

A contaminación por PGEs ocorre inicialmente nas partículas en suspensión do aire, o polvo das calzadas, o solo, as augas, os sedimentos, etc. o que finalmente resulta na bioacumulación deses elementos nos organismos vivos a través de diferentes vías [5]. Diversos estudos atoparon PGEs en localizacións urbanas e rurais, así como en algunhas das rexións máis illadas do planeta, como Groenlandia ou a Antártida [6].

Na actualidade aínda existen poucos datos das concentracións de PGEs no medioambiente, principalmente por mor da dificultade de cuantificar estes elementos aos baixos niveles nos que se atopan, o que require de técnicas analíticas con alta sensibilidade. O platino é o elemento que recibiu a maior atención nos estudos realizados, mentres que o Pd e o Rh foron determinados en proxectos de investigación máis recentes, e o Ru, Ir e Os apenas foron estudados [5].

Os PGEs poden atoparse en todos os tipos de ecosistemas acuáticos, como lagos, ríos, estuarios ou océanos [8]. A absorción de PGEs foi demostrada para diferentes especies de anélidos, crustáceos, moluscos, peixes e parasitos intestinais de peixes. Os estudos realizados en laboratorio demostraron unha clara dispoñibilidade biolóxica e bioacumulación de Pt, Pd e Rh derivados dos metais solubles ou contidos en materia particulada.

Ademais, comprobouse tamén que non existe competición entre o Pt, Pd e Rh para os mesmos mecanismos de absorción [9], e que o Pd amosa unha maior bioacumulación, probablemente debido á súa maior abundancia no medio acuático, seguido do Pt e o Rh [10].

2.1.2. Terras raras (REEs)

As terras raras (*Rare Earth Elements*, REEs) son un grupo de elementos químicos que comprende dende o lantano (La) ao lutecio (Lu), conxunto coñecido como lantánidos, así como o itrio (Y) e o escandio (Sc), que se inclúen nas REEs debido a que se poden atopar nos mesmos minerais e teñen propiedades químicas semellantes [11].

Segundo o seu número atómico, as REEs subdivídense en REEs lixeiras (LREEs), que comprenden ao lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd) e samario (Sm); e REEs pesadas (HREEs), incluíndo ao gadolinio (Gd), europio (Eu), terbio (Tb), disprosio (Dy), tulio (Tm), iterbio (Yb), holmio (Ho), erbio (Er), lutecio (Lu) e itrio (Y) [12], aínda que esta clasificación varía lixeiramente segundo a fonte consultada.

En xeral, as REEs posúen propiedades químicas similares, como por exemplo que a maioría delas se atopan en estado de oxidación 3+. Porén, o europio (Eu), samario (Sm) e iterbio (Yb) poden encontrarse tamén en estado de oxidación 2+, e o cerio (Ce), terbio (Tb) e praseodimio (Pr) en estado de oxidación 4+ [11].

Con todo, algunhas das súas propiedades químicas varían ao longo do grupo. Así, no medioambiente, as LREEs tenden a ter maior afinidade polas partículas, mentres que as HREEs son máis facilmente complexadas por ligandos en disolución [13].

A pesares do seu nome, as REEs non son tan raras na natureza, ocupando a quinceava posición nos compoñentes predominantes da codia terrestre [12]. De feito, moitos destes elementos atópanse en maiores cantidades que algúns elementos traza moito máis coñecidos. As REEs máis abundantes son o cerio e o itrio, cunha abundancia similar ao estaño e o cobalto, o neodimio e o lantano atópanse en concentracións similares ao chumbo, e o resto de REEs teñen niveis de abundancia lixeiramente por enriba da prata ou o cadmio [14].

Grazas ás súas propiedades físicas e químicas únicas, como por exemplo as elevadas densidades, puntos de fusión, e condutividades térmica e eléctrica, son esenciais nunha grande variedade de tecnoloxías [12]. Usos habituais das REEs son as enerxías limpas (aeroxeneradores, baterías recargables en coches híbridos, convertedores catalíticos), sistemas para operacións militares (sistemas de guía e control, sistemas de comunicación), a medicina (imaxes de resonancia magnética, escáneres de raios-X) e produtos de consumo (televisións, pantallas de ordenadores, lentes de cámaras) [13].

A extracción e procesamento dos minerais que conteñen as REEs poden alterar a calidade do medioambiente. Nas actividades mineiras libérase polvo que contén REEs e que contamina o aire, os solos e as augas da zona, afectando tamén á fauna e flora locais, así como aos seres humanos [15].

De feito, solos e augas superficiais de zonas mineiras de China, principal produtor de REEs, viron alterada a súa calidade ambiental [16], e tamén se produciron impactos ambientais e de saúde en Estados Unidos, India, Malasia ou Brasil [15]. Por outra banda, tamén o procesamento de compostos de REEs, así como a utilización de produtos que conteñen estes elementos pode resultar na súa liberación ao medio [16].

Porén, sendo contaminantes de preocupación emerxente, a presenza das REEs tanto en medios mariños como terrestres foi pouco investigada, e polo tanto permanece sen regulación e sen formar parte das rutinas de monitorización [12].

A maioría da literatura dispoñible trata aspectos xeolóxicos e mineralóxicos das REEs, mentres que o estudo da súa ecotoxicidade se atopa practicamente na súa infancia, sendo moito maior a información sobre o La e o Ce con respecto ao resto de elementos do grupo [17]. Demostrouse que a ecotoxicidade dos lantánidos ocasionalmente crece co incremento do número atómico, como por exemplo en bacterias e algas, pero atopáronse variacións entre diferentes especies, e polo tanto non se poden establecer patróns xerais [18].

É necesario que se estuden os elementos individualmente, para así determinar se as REEs amosan patróns predicibles na biodispoñibilidade, bioacumulación e ecotoxicidade. Ademais, é importante que se describan os detalles das condicións experimentais nos estudos levados a cabo, para que os resultados de diferentes investigacións poidan ser combinados coa finalidade de identificar uns patróns xerais de comportamento [17].

2.1.3. Elementos críticos tecnolóxicos menos estudados (LSTCEs), talio, torio e uranio

- **Elementos críticos tecnolóxicos menos estudados (LSTCEs)**

Os elementos críticos tecnolóxicos menos estudados (*Less studied TCEs*, LSTCEs) son un grupo heteroxéneo de elementos que inclúe os seguintes: niobio (Nb), tántalo (Ta), galio (Ga), indio (In), xermanio (Ge) e telurio (Te).

Non é un grupo de elementos que sexa similar dende un punto de vista químico, senón que a principal característica que teñen en común é que apenas foron estudados ata o momento, probablemente debido a que se empregan moito menos ca outros TCEs como poden ser os PGEs [19], e a que a súa determinación analítica presenta limitacións por mor das concentracións traza e ultratrazas que se atopan no medioambiente [4].

Como se dixo anteriormente, este grupo é moi heteroxéneo, e mentres o Nb e o Ga son os máis abundantes na codia terrestre (11,6 ppm e 18,6 ppm, respectivamente), o Ge e o Ta son relativamente abundantes (1,3 ppm e 0,92 ppm), e o Te e o In atópanse en moi pequenas cantidades (0,027 ppm e 0,066 ppm).

Moitos dos LSTCEs habitualmente teñen un uso principal, como por exemplo o do Ta en condensadores ou o In en pantallas planas, mais ao mesmo tempo están presentes nun grande número de materiais. Actualmente a produción aumentou para a maioría destes elementos pero, coa excepción do Nb, son producidos en moi pequenas cantidades en comparación con outros metais amplamente utilizados cuxa produción é de millóns de toneladas ao ano.

O Nb é un metal de transición que se emprega principalmente na produción de aceiro de alta resistencia e de baixa aliaxe (HSLA), especialmente na industria espacial [19]. En canto ao Ta, é tamén un metal de transición, e atópase xunto ao Nb no mineral denominado como tantalita ou columbita, segundo predomine Ta ou Nb. O maior uso do Ta é o da produción de compoñentes electrónicos, principalmente condensadores, e tamén se emprega para ferramentas de corte e aliaxes na industria espacial e aeronáutica.

Cabe destacar que o tántalo está considerado un mineral de conflito, pois a súa explotación está relacionada cos conflitos armados na República Democrática do Congo, onde as milicias o vendían para financiar a guerra civil [20].

Con respecto ao Ga, emprégase sobre todo como compoñente na industria dos semicondutores e dos LEDs [21]. O In tamén se utiliza nos semicondutores, nos LEDs, en pantallas LCD, etc [19]. O Ge aplícase cada vez máis nas industrias de semicondutores, ópticas e de telecomunicacións, e os seus compostos orgánicos son de interese pola súa actividade anticanceríxena. Por último, o Te ten numerosas utilidades na medicina e no ámbito tecnolóxico, como por exemplo na produción de paneis solares e dispositivos Peltier [2].

Existen poucas publicacións que documenten a presenza de LSTCEs en matrices ambientais, e non amosan sinais que poidan relacionala inequivocamente co seu uso nas novas tecnoloxías. Tan só no caso do In, foi confirmada a súa presenza en turbeiras e sedimentos a causa de contaminacións locais ou rexionais [19].

Porén, o rol esencial destes elementos en novas aplicacións tecnolóxicas trae consigo a necesidade dunha mellor comprensión do seu comportamento medioambiental [20], que sirva como guía para evitar decisións non informadas sobre os seus usos [19]. Incluso ante a ausencia de preocupacións ambientais coñecidas, é necesario ter información actualizada sobre estes elementos, xa que poderían converterse nun futuro en contaminantes emerxentes, e é fundamental poder facer fronte aos cambios potenciais derivados do incremento no seu uso [20].

- **Talio**

O talio (Tl) atópase na codia terrestre en concentracións inferiores a 1 ppm. É un metal non esencial e altamente tóxico [22], listado pola Axencia de Protección Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) como un contaminante prioritario da auga [23]. Este elemento é máis tóxico para os seres humanos ca outros metais tóxicos como poden ser o mercurio, o cadmio, o chumbo ou o zinc.

Debido ás similitudes entre o radio iónico do $K(I)$ e o $Tl(I)$, o talio pode entrar nas células a través dos sistemas de transporte de $K(I)$, e é transferido na biosfera mariña de xeito similar ao potasio. Cabe destacar que a forma máis oxidada, o $Tl(III)$, é moito máis tóxica ca o $Tl(I)$, pero ten unha menor biodisponibilidade.

Os usos do Tl son limitados, debido á súa natureza altamente tóxica. Emprégase nas células fotoeléctricas e o seu óxido úsase para producir cristais cun alto índice de refracción, entre outros usos [22].

- **Torio e uranio**

O torio (Th) e o uranio (U) son radionucleidos naturais, e fontes de enerxía nuclear. A pesar de que non son TCEs, decidiuse incluílos neste traballo, pois son interesantes dende un punto de vista medioambiental e da saúde humana.

Estes elementos están amplamente distribuídos na natureza, motivo polo cal o seu estudo é necesario para a protección contra a radiación e a contaminación [24], e son responsables da maior contribución á dose efectiva total de radiación ionizante da poboación mundial. A dose de radiación de fontes naturais xérase principalmente por exposicións externas e internas ao Th, U e os seus produtos de desintegración [25].

Nesta liña, as activades mineiras son actividades potencialmente contaminantes. Non só no referido á extracción de Th e U, senón que algúns dos minerais dos que se extraen as REEs conteñen cantidades significativas destes elementos [15], o que tamén ocorre coas materias primas de Nb e Ta, que conteñen trazas de Th e U [26]. Estes radionucleidos poden transferirse dende o seu lugar de orixe, por mor das emisións, ao aire, augas e solo, e de aí ás plantas, animais e, finalmente, aos seres humanos [25].

Na seguinte figura amósanse os elementos estudados neste traballo, un total de 27. Entre os TCEs seleccionados encóntranse os LSTCEs, tres PGEs (Ru, Rh e Pt), as REEs, o Tl e, a maiores, Th e U. Como se pode observar, constitúen un grupo moi heteroxéneo de analitos, co cal a súa determinación analítica conxunta é complexa.

H																										He
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne							
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo									
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu									
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr									

Figura 1. TCEs estudados

2.2. Elementos traza en pescados e moluscos

Os ecosistemas acuáticos, ao igual que os terrestres, están sometidos a crecentes perturbacións antropoxénicas que afectan á súa calidade ambiental. O medio acuático constitúe un sumidoiro para os elementos traza, os cales chegan ao mesmo principalmente a través da deposición atmosférica e da escorrentía continental, entre outras vías, e finalmente acumúlanse nos organismos que alí habitan [27].

No estudo dos niveis de contaminación dos ecosistemas acuáticos é habitual o biomonitoreo de contaminantes empregando organismos acumuladores, os cales teñen capacidade para acumular cantidades relativamente elevadas de diferentes contaminantes.

O uso deste tipo de monitoreo está amplamente estendido, xa que presenta grandes vantaxes. Por unha parte, a medición do contido de contaminantes nos organismos é a única maneira de avaliar a biodispoñibilidade dos mesmos. Por outra parte, o uso do biomonitoreo permite medir concentracións de elementos traza incluso cando se atopan no medio físico en cantidades inferiores aos límites de detección dos métodos máis comunmente empregados.

Ademais, as concentracións de contaminantes no organismo son o resultado tanto do pasado, como do nivel de contaminación recente do medio no que vive, mentres que as concentracións dos contaminantes na auga solo nos proporcionan información sobre o momento da mostraxe [28].

Así, o estudo das concentracións de elementos traza en organismos mariños é interesante, non só dende un punto de vista medioambiental, senón tamén dende o punto de vista da saúde humana, pois poden ser transferidos directamente aos seres humanos a través da inxestión de alimentos mariños, como as algas, os moluscos ou os peixes [27]. No presente traballo estudáronse dous tipos de organismos: peixes e moluscos.

- **Peixes**

Os peixes son o filo máis numeroso dos vertebrados. Actualmente, calcúlase que existen entre 15.000-17.000 especies vivas, aínda que algunha estimación establece que acadan ata 40.000. De feito, constitúen a gran maioría dos vertebrados que habitan no medio mariño.

As enormes variacións en tamaño, forma e estruturas especializadas que existen entre as diferentes especies permiten que sobrevivan en case todos os nichos ecolóxicos mariños coñecidos. Os grupos de maior importancia económica son poucos en número, e entre eles encóntranse os atúns, bacallaus, arenques, salmónidos, sollas e os seus parentes. Porén, captúranse regularmente arredor de 1000 especies diferentes para o consumo humano.

Os peixes foron amplamente estudados para a determinación de concentración de elementos traza, aínda que queda moito por descubrir. Cabe destacar que, en xeral, as maiores concentracións atópanse en tecidos branquiais, hepáticos e renais, mentres que nos tecidos musculares son menores [29].

- **Moluscos**

Os moluscos son un filo formado por unhas 128.000 especies vivas, e presentan unha anatomía moi complexa, con especializacións moi diversas.

Neste filo existen cinco grupos principais: os pelecípodos ou bivalvos, entre os que destacan as ameixas, ostras, mexillóns, berberechos e vieiras; os gasterópodos, que son a clase máis extensa de todo o filo e comprenden especies como os caracois e babosas tanto mariños como terrestres, ou as lapas; os cefalópodos, entre os que se inclúen os polvos, calamares e sepias; os escafópodos, coñecidos vulgarmente como dentes de elefante; e os poliplacóforos ou quitóns [30].

Os bivalvos, grupo de moluscos estudado en este traballo, teñen o corpo apranado lateralmente e unha cuncha con dúas pezas ou valvas. As dúas valvas poden abrirse grazas á charnela e ao ligamento, que actúa como unha “visagra”.

O manto é unha epiderme en forma de lámina, dentro da cal se atopa a masa visceral, e que ten como función protexer as partes brandas e tamén a secreción da cuncha [31].

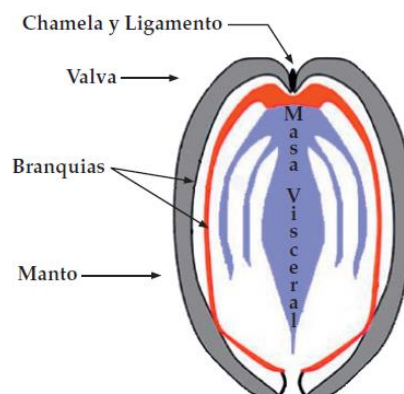


Figura 2. Anatomía dun bivalvo [31]

A glándula dixestiva dos bivalvos, coñecida como hepatopáncreas, é un órgano diana para a bioacumulación de contaminantes, xa que empregan como mecanismo de regulación o almacenamento dos tóxicos na mesma [32]. En xeral, nos estudos realizados de metais e metaloides en moluscos, as concentracións máis altas atopáronse no intestino e nas glándulas dixestivas, cun enriquecemento moderado en branquias, manto e gónadas, e as concentracións máis baixas no músculo e na cuncha [30].

Cabe destacar que o mecanismo de alimentación dos moluscos bivalvos require filtrar grandes cantidades de auga, procedemento no cal se favorece a bioconcentración de diferentes contaminantes que proveñen do medio no cal viven [32]. Isto outórgalles a capacidade de reflexar os niveis ambientais de contaminantes nos ecosistemas mariños [30].

2.3. Determinación de TCEs en pescados e moluscos

Como se dixo anteriormente, a principal limitación na determinación dos TCEs son as concentracións traza e ultratrazas nas cales se encontran, co cal son necesarias técnicas analíticas moi sensibles. Debido á gran heteroxeneidade deste grupo de elementos, existe un amplo número de técnicas na literatura publicada.

As máis empregadas na determinación de REEs son a espectrometría de masas con plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) [12, 13, 16, 33-37], a espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), a análise por activación de neutróns (NAA) e a fluorescencia de raios X (XRF) [11]. No caso dos PGEs, a voltametría de redisolución catódica (AdCSV) é a técnica máis empregada, pero tamén se utiliza ICP-MS [3] ou NAA [38].

En canto ao TI, ata os anos 90 era habitual empregar NAA, espectrofotometría UV-VIS ou voltametría, pero na actualidade a técnica máis popular é ICP-MS, debido á súa elevada sensibilidade [22]. Por mor desta característica tamén é o método empregado na maioría dos estudos de elementos pertencentes ao grupo dos LSTCEs [4]. Por último, con respecto ao torio e uranio, é habitual o uso da NAA, así como ICP-MS [25].

Como se pode observar, en todos os casos ICP-MS é unha das técnicas seleccionadas. Isto débese a que presenta grandes vantaxes como a elevada sensibilidade, amplo rango lineal, capacidade de análise multielemental e posibilidade de levar a cabo medidas isotópicas [11]. Por todas estas vantaxes, nesta investigación realizáronse as determinacións empregando ICP-MS.

2.3.1. Principios da espectrometría de masas con plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)

A espectrometría de masas con plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), é sen dúbida a técnica de análise de elementos traça máis empregada na actualidade. Na figura 3 amósanse os compoñentes básicos que conforman un sistema ICP-MS.

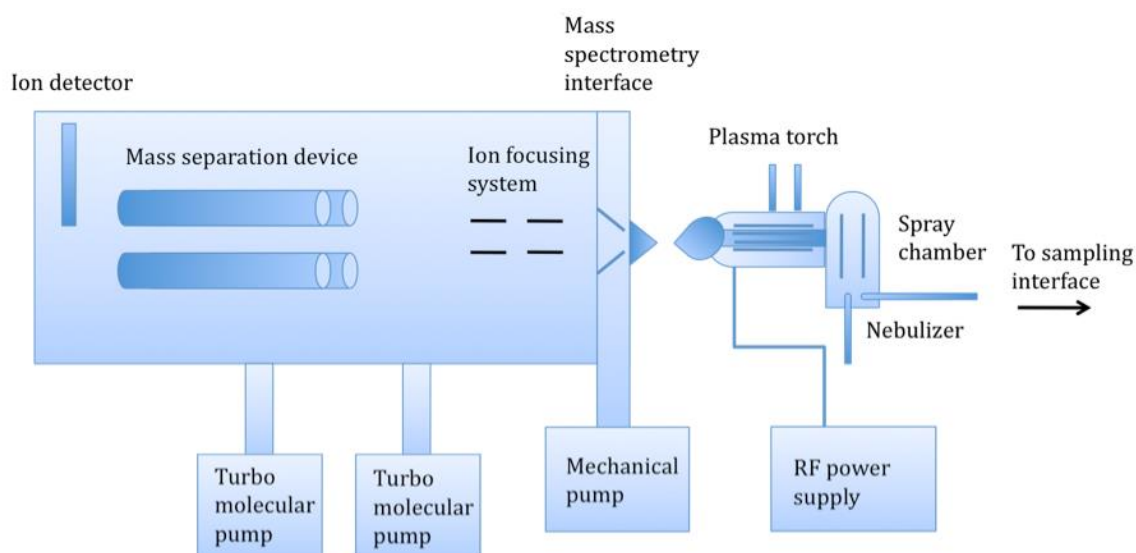


Figura 3. Compoñentes principais dun ICP-MS [39]

A mostra, que xeralmente debe de estar en forma líquida, é transportada por medio dunha bomba peristáltica ao nebulizador, onde se converte nun aerosol grazas á acción do gas argon. Este aerosol é conducido á zona de ionización, que consiste nun plasma sostido sometendo un fluxo de gas argon ionizado a un campo magnético intenso. Na antorcha do plasma prodúcese a ionización dos átomos da mostra, e no seu interior poden acadarse temperaturas de ata 8000 K.

Unha vez que son producidos os ións, pasan a través dunha interfase, que consta de dous conos metálicos e na que se mantén un baleiro de 1-2 torr, e introdúcense no espectrómetro de masas, onde son separados segundo a súa relación masa/carga. Un dos filtros de masa máis empregado é o cuadrupolo. Finalmente, os ións chegan ao detector, onde se xera unha sinal eléctrica proporcional á abundancia dos mesmos [40].

2.3.2. Determinación de TCEs en pescados e moluscos mediante ICP-MS

- **PGEs**

Como se mencionou anteriormente, a análise de PGEs en pescados e moluscos pode realizarse mediante AdCSV. Mediante esta técnica investigouse a bioacumulación de PGEs en medios de auga doce, nos cales diversos estudos atoparon Pt, Pd e Rh en concentracións da orde de ng/g en peixes (*Barbus barbus* [41]), crustáceos (*Gammarus pulex* [42]), e moluscos (*Dreissena polymorpha* [43]). No medio mariño existen menos estudos, e a maioría céntranse no Pt. Demostrouse a bioacumulación de Pt ao longo do tempo en bivalvos mariños como ostras (*Crassostrea gigas*, entre os anos 1981-2013 [44]) e mexillóns (*Mytilus galloprovincialis*, 1991-2011 [45]).

Porén, tamén existen aplicacións de ICP-MS. Cuantificáronse as concentracións de Pt de mexillóns da costa noroeste mediterránea empregando esta técnica [46], así como en ostras dun estuario sen contaminar de Cantabria (España) [3], e en peixes do Reino Unido [47], estando en todos os casos tamén no orde dos ng/g.

- **REEs**

A maior parte das publicacións sobre REEs no medio mariño céntranse na súa determinación en minerais, sedimentos mariños, augas de estuario e nas súas características xeoquímicas, mentres que os estudos en organismos mariños son moito menores [33].

Porén, diversos autores chegaron á conclusión de que as REEs se acumulan nos organismos acuáticos, e que xeralmente amosan unha menor bioacumulación en bivalvos e pescados ca en plantas acuáticas [12, 16].

Existen varias aplicacións da técnica ICP-MS para a determinación de REEs en organismos acuáticos. En concreto, en peixes de auga doce dun encoro no estado de Washington (EE.UU.) atopáronse concentracións totais de REEs entre 14-3000 ng/g (peso seco), sendo maiores as concentracións nas especies bénticas, expostas aos sedimentos, que nas peláxicas [16].

En diferentes especies de pescados de auga doce de mercados de Shandong (China) obtivéronse concentracións totais de REEs de 34,0-37,9 ng/g (peso húmido), mentres que en pescados de auga mariña foron menores, entre 12,7-37,6 ng/g (peso húmido) [34].

A ICP-MS tamén permitiu a análise de REEs en moluscos, nos cales as concentracións totais de REEs son maiores. Jing-Xi e col. [33] obtiveron concentracións entre 30,4-1481 ng/g (peso seco) en moluscos e entre 5,0-34,8 ng/g (peso seco) en peixes do mar de Nansha. En bivalvos do mar Mediterráneo e de rías de Galicia (España) o nivel de REEs foi 110-160 ng/g [12] e 270-750 ng/g [35], respectivamente (peso seco ambos). Na baía de Tokio, zona máis afectada por actividades antropoxénicas, os bivalvos conteñen máis REEs, entre 1200-3500 ng/g (peso seco) [37]. No delta do río Perla, as ostras amosaron concentracións aínda maiores, entre 1800-9100 ng/g (peso seco) [13], probablemente pola proximidade de zonas de extracción e uso de REEs.

Cabe destacar que, en toda a literatura publicada, os elementos en maiores concentracións nas mostras foron o La, Ce e Nd. Ademais, tamén se atoparon maiores cantidades de LREEs ca de HREEs en todos os casos, o que da conta da maior bioacumulación das primeiras. Xa que as LREEs teñen maior afinidade polas partículas, mentres que as HREEs polos ligandos en disolución, isto deixa ver que as partículas son a maior vía de captación de REEs por parte dos organismos mariños [13].

- **Less studied TCEs (LSTCEs), Tl, Th e U**

Con respecto aos LSTCEs, como o seu propio nome indica, son os menos estudados e existe unha menor cantidade de datos. Os traballos atopados en bibliografía non son estudos concretos de LSTCEs, senón investigacións nas cales se determinan diversos elementos, entre os cales se atopan estes.

Empregouse a técnica de ICP-MS para coñecer a composición de elementos traza en mexillóns galegos, analizando un total de 148 mostras, e os resultados foron os seguintes: entre 20-580 ng/g de Ga; valores para o niobio ata 234,88 ng/g, e tamén varios non detectados (límite de detección 5,63 ng/g); para o Ta tamén valores inferiores ao límite de detección (7,80 ng/g) e de ata 211,47 ng/g; o Te non se detectou en varias das mostras (límite de detección 1,41 ng/g) e a máxima concentración atopada foi de 5,91 ng/g; e o Tl estivo nun rango de 1,79-6,17 ng/g (peso seco en todos os casos) [35].

Nun estudo no cal se determinaron 20 elementos traza esenciais e tóxicos en pescados e mariscos de mercados franceses mediante ICP-MS, o Ga estivo entre 1-5 ng/g, o Ge entre 1-9 ng/g e o Te entre 1-7 ng/g (todos os valores en peso húmido) no caso dos pescados, e para os moluscos e outros produtos mariños como polvo, surimi, etc. as concentracións foron 1-5,4 ng/g Ga, 1-5 ng/g Ge, e 1-1,2 ng/g Te (peso húmido) [48].

En outro traballo posterior en mostras de comida típica da dieta francesa, as medias en pescados foron 1 ng/g Te, 1 ng/g Ga e 3 ng/g Ge, mentres que en moluscos 3 ng/g Te, 2 ng/g Ga e 4 ng/g Ge (peso húmido en todos os casos) [49].

Tamén se investigaron metais traza empregando ICP-MS en diferentes grupos de alimentos da dieta do Reino Unido, entre os cales se incluíron varios pescados. As concentracións de In estiveron por debaixo do límite de detección (que variou entre os diferentes grupos de alimentos entre 3-20 ng/g), a media de Tl foi 1,0 ng/g, e a de Ge 0,7 ng/g (peso húmido).

Cabe destacar que nese traballo tamén se determinaron PGEs, e os valores para o Pt, Rh e Ru foron inferiores aos límites de detección (Pt: 0,5-3 ng/g, Rh: 0,5-3 ng/g, Ru: 0,2-1 ng/g) [47].

Por outra parte, Phuc Cam Tu e col. [50] empregaron ICP-MS na análise de mostras do peixe barramundi (*Lates calcarifer*) ao longo da costa de Vietnam, e atopouse unha media de In de 1 ng/g, mentres que para o Tl as concentracións foron inferiores a 1 ng/g (ambas en peso seco). No mar Caspio determináronse In e Ga en músculos de esturións. O In non puido detectarse, mentres que o contido en Ga tivo un valor medio entre 5-27 ng/g (peso húmido) [51].

En canto aos radionucleidos torio e uranio, existen tamén algúns estudos que determinan a súa concentración en organismos mariños empregando ICP-MS. Mexillóns das rías galegas amosaron entre 4,43-206,85 ng/g de Th e 32,29-207,25 ng/g de U [35], e en mexillóns e ameixas do canal de Okinawa (Xapón) estudáronse as concentracións en diferentes tecidos [52].

OBJECTIVO

3. OBXECTIVO

O obxectivo deste traballo é o desenvolvemento dun método analítico para a determinación simultánea do contido total de elementos críticos tecnolóxicos (en concreto Ga, Ge, Y, Nb, Ru, Rh, In, Te, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, Pt, Tl e U) en mostras de pescados e moluscos.

Levarase a cabo unha dixestión ácida asistida por microondas das mostras, e poranse a punto os métodos de determinación mediante espectrometría de masas con plasma acoplado indutivamente coa avaliación do material de referencia certificado BCR[®]-668 (tecido de mexillón) e das características analíticas. Finalmente, aplicarase o método a mostras problema comercializadas en Galicia.

INSTRUMENTACIÓN, MATERIAL E REACTIVOS

4. INSTRUMENTACIÓN, MATERIAL E REACTIVOS

4.1. Instrumentación

- ICP-MS NexION™ 300X, Perkin Elmer (Norwalk, EE.UU.) con equipo de automostraxe SC-2 DX FAST, Perkin Elmer
- Forno microondas de digestión con control de temperatura modelo ETHOS PLUS, equipado con bombas de teflón de alta presión HPR 100/10, Milestone (Sorisole, Italia)
- Liofilizador LyoQuest, Telstar (Madrid, España)
- Balanza electrónica de precisión analítica, Mettler Toledo (Barcelona, España)
- Muíño de bolas equipado con cilindros para mostra e bolas de circonio, Retsch (Haan, Alemaña)
- Estufa de secado, JP Selecta (Barcelona, España)

4.2. Material

- Material volumétrico Pyrex® e de polietileno (vasos de precipitados, probetas, pipetas, matraces aforados e matraces Erlenmeyer)
- Micropipetas de volume variable (10-100 µL, 100-1000 µL) con puntas desbotables, Socorex (Ecublens, Suíza)
- Macropipetas de volume variable (0,2-2 mL, 1-10 mL) con puntas desbotables, Socorex
- Espátulas
- Funil de vidro
- Coitelo de porcelana
- Bisturí
- Tubos de polipropileno de fondo cónico con faldón (20 e 50 mL), Labbox Labware (Barcelona, España)
- Frascos de polietileno e de vidro
- Morteiro de porcelana
- Parafilm®, Merck (Darmstadt, Alemaña)

4.3. Reactivos

- Material de referencia certificado BCR[®]-668 (tecido de mexillón), Institute for Reference Materials and Measurements (Geel, Bélgica)
- Patrón multielemental 10 mg/L de Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb en HNO₃ 5%, Perkin Elmer (Waltham, EE.UU.)
- Patrón multielemental de 10 mg/L de In, Tl, Ga, U en HNO₃ 5%, Perkin Elmer
- Patrón de 1000 mg/L de Rh en HNO₃ 0,5 M, Fluka, Sigma Aldrich (Steinheim, Alemaña)
- Patrón de 1000 mg/L de Te en HNO₃ 2-3%, Merck (Darmstadt, Alemaña)
- Patrón de 1000 mg/L de Nb en HF 0,4%, Perkin Elmer
- Patrón de 1000 mg/L de Ta en HF 0,8%, Perkin Elmer
- Patrón de 10 mg/L de Ge en HF 0,8%, Perkin Elmer
- Patrón de 1000 mg/L de Pt en HCl 20%, Panreac (Barcelona, España)
- Patrón de 1000 mg/L de Ru en HCl 10%, Perkin Elmer
- NexION Setup Solution, 1 µg/L de Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb e U en HNO₃ 1%, Perkin Elmer
- Ácido nítrico (HNO₃) 69% (p/p) Hiperpur, Panreac
- Peróxido de hidróxeno (H₂O₂) 33% (p/v) para análise, Panreac
- Dióxido de silicio (SiO₂), Panreac
- Argon comprimido, pureza > 99,997%, Praxair (Madrid, España)
- Helio comprimido, pureza > 99,997%, Praxair
- Auga ultrapura Milli-Q[®] de 18,2 µΩcm⁻¹ de resistividade específica, obtida cun sistema purificador Milli-Q[®] de Millipore (Bedford, Estados Unidos)

4.4. Limpeza do material

Co obxectivo de evitar contaminacións, na limpeza do material de laboratorio séguese o seguinte protocolo.

En primeiro lugar realízase un lavado do material con auga e xabón, seguido de tres lavados con auga Milli-Q. A continuación, introdúcese nun baño con HNO₃ ao 10% durante 48 horas. Pasado este tempo, realízanse tres lavados con auga Milli-Q e, finalmente, introdúcese na estufa (excepto o material aforado) ata o seu secado, tras o cal se tapa con Parafilm®.

En canto ás bombas de teflón, tras finalizar a dixestión das mostras aplícaselles tamén un protocolo de limpeza. As bombas lávanse con auga e xabón, e posteriormente tres veces con auga Milli-Q. Tras isto, en cada bomba introdúcese 4 mL de auga Milli-Q e 4 mL de HNO₃ ao 69%, e aplícase o programa de temperaturas amosado na táboa 1 no forno microondas. Unha vez rematado o programa, as bombas lávanse tres veces con auga Milli-Q e introdúcese na estufa ata o seu secado.

Táboa 1. Programa de limpeza das bombas de teflón

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Potencia (W)
1	0 – 4	90	800
2	4 – 7	150	800
3	7 – 8	180	800
4	8 – 20	180	1000

Con respecto aos tubos de polipropileno empregados para as medidas en ICP-MS, estes son desbotados tras o seu uso.

PROCEDEMENTO EXPERIMENTAL

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Tratamento das mostras de pescados e moluscos

Analizouse o contido de TCEs de mostras de ameixa reloxo (*Dosinia exoleta*), mexillón (*Mytilus galloprovincialis*), ameixa fina (*Ruditapes decussatus*), navalla (*Ensis siliqua*), berberecho (*Cerastoderma edule*), meiga (*Lepidorhombus boscii*), bertorella (*Phycis phycis*), xarda (*Scomber scombrus*), lirio (*Micromesistius poutassou*) e pescada (*Merluccius Merluccius*). Todas as mostras son de auga salgada e procedentes de mercados galegos, excepto as ameixas reloxo, de agora en diante denominadas simplemente reloxo para diferencialas da ameixa fina, que foron proporcionadas por persoal dunha cofradía de pesca.

5.1.1. Moenda das mostras

As mostras de pescados e moluscos, que foran previamente liofilizadas, introducíronse na estufa durante 12 horas a 40°C para eliminar a humidade.

A continuación, pasáronse polo morteiro e logo introducíronse no muíño de bolas (figura 4) a 60 rpm, o tempo necesario para a súa completa pulverización. Entre mostra e mostra, os cilindros do muíño de bolas, así como as bolas de circonio (figura 5), limpáronse con area (SiO_2) para evitar contaminacións.



Figura 4. Muíño de bolas



Figura 5. Cilindros para mostra e bolas de circonio

5.1.2. Dixestión das mostras

Unha vez rematado o proceso de moenda das mostras, procedeuse á súa dixestión ácida asistida por microondas. Pesáronse aproximadamente 0,3000 g de mostra en bombas de teflón, engadindo a continuación 3 mL de HNO₃ ao 69%. Tras deixar reaccionar 30 minutos, adicionáronse 1 mL de H₂O₂ ao 33% e 4 mL de auga Milli-Q. As bombas foron introducidas no microondas e aplicouse o programa que se amosa na táboa 2. As dixestións realizáronse por triplicado e cun branco.

Táboa 2. Programa de dixestión das mostras

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Potencia (W)
1	0 – 2	20	900
2	2 – 4	90	900
3	4 – 9	140	900
4	9 – 14	180	900
5	14 – 26	180	900

Rematado o procedemento de dixestión ácida, os dixeridos leváronse a 25 mL con auga Milli-Q en matraces aforados.

5.2. Disección de mexillóns

Co obxectivo de coñecer a distribución dos TCEs nos tecidos de mexillóns, e comprobar se o hepatopáncreas (figura 6) concentra máis TCEs que o resto de tecidos, procedeuse á disección e posterior dixestión de mexillóns frescos da especie *Mytilus galloprovincialis*.

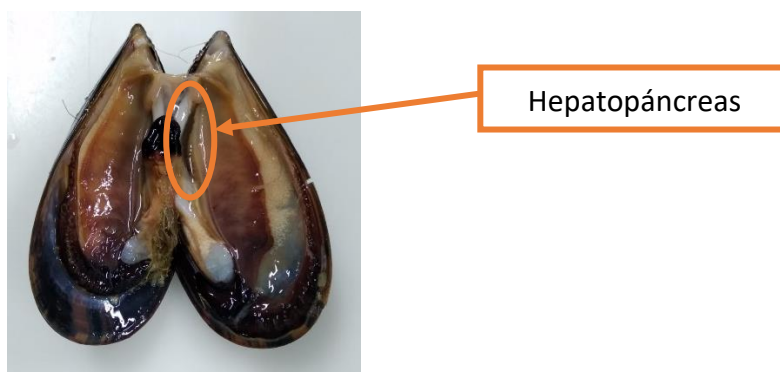


Figura 6. Detalle do hepatopáncreas

A disección dos mexillóns realizouse abrindo as cunchas e extraendo os tecidos con axuda dun coitelo de porcelana, e posteriormente cun bisturí separouse o hepatopáncreas do resto de tecidos do molusco.

Unha vez rematada a disección, dixeríronse por separado o hepatopáncreas e o resto de tecidos dun pool de mostra (1 kg de mexillóns). O procedemento de dixestión foi o descrito na sección 5.1.2., coa diferenza de que se introduciu 1,000 g de mostra húmida nas bombas de teflón.

5.3. Dixestión do material de referencia certificado

Para a selección dos isótopos e o modo de medida dos TCEs mediante ICP-MS, así como para estudar a exactitude do método, empregouse o material de referencia certificado (CRM) BCR[®]-668, que consiste en tecido de mexillón, concretamente da especie *Mytilus edulis*.

Previamente á súa dixestión, o contido do bote do CRM axitouse manualmente durante 1 minuto para homoxeneizar. A continuación, unha porción introduciuse en estufa a 80°C ata peso constante. Tras isto, dixeríuse mediante o procedemento explicado no apartado 5.1.2. da memoria.

5.4. Determinación de TCEs en mostras de pescados e moluscos mediante ICP-MS

5.4.1. Preparación dos calibrados e mostras

- **Calibrado acuoso**

Preparouse un patrón multielemental acuoso cunha concentración de 2 mg/L dos TCEs a determinar a partir de disolucións patrón comerciais.

Este patrón foi o empregado para a preparación do calibrado acuoso, que tivo un rango de concentración de TCEs entre 0 e 100 µg/L, e foi preparado en HNO₃ ao 1%.

- **Calibrado de adición estándar**

A partir do patrón multielemental de TCEs de 2 mg/L, preparouse unha adición estándar de concentracións entre 0 e 100 µg/L.

Cada disolución patrón da adición estándar preparouse en auga Milli-Q, e contiña un 10% (v/v) de pool de dixeridos do CRM (BCR[®]-668).

- **Preparación das mostras**

Tanto as mostras de pescados e moluscos, como o CRM, dixeridas segundo o procedemento descrito nas seccións 5.1.2. e 5.2., diluíronse 1:10 en auga Milli-Q para a súa medida en ICP-MS.

5.4.2. Condicións instrumentais

A determinación de TCEs realizouse en modo KED (discriminación segundo enerxía cinética), no cal se emprega helio como gas de colisión, para así romper as moléculas e minimizar as interferencias poliatómicas.

Para a introdución da mostra empregouse un equipo de automostraxe FAST, con bucle de mostra de 3 mL, tubo laranxa-verde para a aspiración da mesma, gris-gris para o desague, e negro-negro para o portador (HNO₃ 1%).

Diariamente, previamente ás medidas en ICP-MS, seleccionáronse algunhas das condicións de traballo do equipo empregando unha disolución multielemental de berilio, cerio, ferro, indio, litio, magnesio, chumbo e uranio nunha concentración de 1 µg/L.

Os parámetros optimizados foron a aliñación da antorcha, seleccionándose a posición coa que se acadou unha maior intensidade da sinal, o fluxo do gas de nebulización (argon), que debe de ser o que proporcione unha sinal maior e o menor ruído posible sen aumentar a presenza de óxidos no plasma, e o voltaxe das lentes iónicas para as diferentes masas.

As condicións instrumentais de medida optimizadas para a determinación de TCEs mediante ICP-MS amósanse na táboa 3.

Táboa 3. Condicións instrumentais de medida no ICP-MS

Compoñente / Parámetro	Tipo / Valor / Modo	
Nebulizador	Nebulizador de microfluxo PFA-ST	
Cámara de nebulización	Cámara ciclónica de cuarzo refrixerada con Peltier PC3	
Material conos interfase	Níquel / Aluminio	
Fluxo de gas nebulización (mL Ar/min)	0,92	
Fluxo de gas auxiliar (mL Ar/min)	1,20	
Fluxo de gas do plasma (mL Ar/min)	16,00	
Potencia RF ICP (W)	1600	
Voltaxe da fase analóxica (V)	-1750	
Voltaxe de pulsos (V)	1400	
Modo de medida	<i>Peak hopping</i>	
Tempo de lectura (ms)	50	
Tempo de integración total (ms)	1000	
Nº de réplicas por mostra	3	
Modo de operación	KED	KED
Fluxo de gas de colisión (mL He/min)	1	4
Isótopos	⁷¹ Ga, ⁷⁴ Ge, ⁹³ Nb, ¹⁰² Ru, ¹²⁶ Te, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁷⁵ Lu, ²⁰⁵ Tl, ²³⁸ U	⁸⁹ Y, ¹⁰³ Rh, ¹¹⁵ In, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴² Nd, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵⁴ Sm, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶⁰ Gd, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷⁴ Yb, ¹⁸¹ Ta, ¹⁹⁵ Pt

Para a corrección das interferencias, o equipo emprega unha serie de relacións matemáticas que teñen en conta as interferencias de cada elemento e as abundancias naturais dos isótopos (táboa 4).

Táboa 4. Correccións matemáticas aplicadas polo equipo

Elemento	Masa (amu)	Ecuación de corrección
Ge	74	- 0,116645 * ⁷⁷ Se
Ru	102	- 0,045678 * ¹⁰⁵ Pd
In	115	- 0,014038 * ¹¹⁸ Sn
Te	126	- 0,003404 * ¹²⁹ Xe
Nd	142	- 0,125653 * ¹⁴⁰ Ce
Sm	154	- 0,139297 * ¹⁵⁷ Gd
Gd	160	- 0,093976 * ¹⁶³ Dy
Dy	163	- 0,047902 * ¹⁶⁶ Er
Yb	174	- 0,005865 * ¹⁷⁸ Hf

RESULTADOS E DISCUSIÓN

6. RESULTADOS E DISCUSIÓN

6.1. Selección dos isótopos e o modo de medida

Na selección dos isótopos e o modo de medida empregouse o CRM de tecido de mexillón (BCR[®]-668). Para todos os elementos de interese, medíronse varios isótopos (excepto para os monoisotópicos) en modo KED 1 (fluxo de helio de 1 mL/min) e modo KED 4 (fluxo de helio de 4 mL/min).

A selección realizouse en base á similitude do valor experimental co do CRM (criterio tido en conta só no caso dos elementos con concentración certificada ou valor indicativo), o límite de detección (LOD, concentración mínima detectable) e a abundancia natural do isótopo.

Ademais, tamén se tiveron en conta os isótopos recomendados para a medida en ICP-MS pola norma UNE-EN ISO 17294-2:2017 de análise de augas [53].

Os resultados obtidos na análise do CRM amósanse na táboa 5, sinalando en cor verde o isótopo e modo seleccionado para cada elemento.

Táboa 5. Resultados obtidos na análise de TCEs no CRM mediante ICP-MS para os isótopos estudados (peso seco)

Isótopo	Abundancia (%)	Concentración CRM certificada (ng/g)	Concentración CRM KED 1 (ng/g)	Concentración CRM KED 4 (ng/g)	LOD KED 1 (ng/g)	LOD KED 4 (ng/g)
⁶⁹ Ga	60,40	-	25,07 ± 3,00	100,33 ± 18,62	9,76	186,10
⁷¹ Ga*	39,60		60,56 ± 4,07	28,84 ± 7,73	0,30	8,78
⁷² Ge	27,43	-	33,88 ± 3,86	33,68 ± 6,07	2,01	18,47
⁷⁴ Ge*	36,54		3,48 ± 0,10	17,16 ± 2,67	0,66	15,04
⁸⁹ Y*	100,00	59 ± 5	49,42 ± 0,87	61,64 ± 5,17	3,66	1,40
⁹³ Nb	100,00	-	< LOD	< LOD	1,34	5,84
¹⁰² Ru	31,61	-	6,94 ± 0,62	< LOD	0,33	1,86
¹⁰⁴ Ru	58,58		286,52 ± 10,90	< LOD	8,67	18,60
¹⁰³ Rh	100,00	-	< LOD	< LOD	2,40	0,83
¹¹³ In	4,28	-	< LOD	119,72 ± 34,70	25,89	62,20
¹¹⁵ In*	95,72		< LOD	< LOD	0,85	0,65
¹²⁶ Te*	18,71	-	< LOQ	-	2,21	-
¹²⁸ Te	31,79		< LOQ	< LOD	4,19	13,36
¹³⁰ Te	34,48		< LOD	< LOD	14,88	23,60

Táboa 5. Continuación

Isótopo	Abundancia (%)	Concentración CRM _{certificada} (ng/g)	Concentración CRM KED 1 (ng/g)	Concentración CRM KED 4 (ng/g)	LOD KED 1 (ng/g)	LOD KED 4 (ng/g)
¹³⁸ La	0,09	80 ± 6	< LOQ	< LOD	56,46	2662,29
¹³⁹ La	99,91		68,69 ± 2,11	74,62 ± 3,45	0,43	0,47
¹⁴⁰ Ce*	88,48	89 ± 7	75,13 ± 0,54	83,51 ± 0,94	0,66	0,91
¹⁴² Ce	11,07		47,63 ± 1,03	91,09 ± 13,45	2,42	7,55
¹⁴¹ Pr*	100,00	12,3 ± 1,1	10,17 ± 0,11	11,53 ± 0,21	0,15	0,30
¹⁴² Nd	27,11	54 ± 4	44,77 ± 1,31	49,36 ± 4,95	0,68	1,04
¹⁴⁴ Nd	23,85		44,38 ± 0,83	48,56 ± 1,16	0,70	0,85
¹⁴⁶ Nd*	17,22		27,53 ± 4,63	48,37 ± 1,53	0,86	1,83
¹⁵¹ Eu	47,82	2,79 ± 0,16	2,54 ± 0,18	2,66 ± 0,08	0,09	0,14
¹⁵³ Eu*	52,18		2,55 ± 0,16	3,11 ± 0,14	0,19	0,24
¹⁴⁷ Sm*	14,97	11,2 ± 0,8	-	11,47 ± 1,50	-	1,09
¹⁵² Sm	76,72		9,92 ± 0,32	10,42 ± 1,13	0,19	0,74
¹⁵⁴ Sm	22,71		14,25 ± 0,81	10,64 ± 0,97	1,22	0,42
¹⁵⁷ Gd*	15,68	13,0 ± 0,6	12,55 ± 2,42	12,51 ± 0,57	0,14	0,28
¹⁵⁸ Gd	24,87		25,54 ± 0,04	18,73 ± 0,71	0,64	0,18
¹⁶⁰ Gd	21,90		18,28 ± 0,55	12,74 ± 0,58	0,29	0,23
¹⁵⁹ Tb	100,00	1,62 ± 0,12	2,26 ± 0,08	1,65 ± 0,14	0,04	0,05
¹⁶² Dy	25,53	8,9 ± 0,6	12,32 ± 0,21	9,53 ± 1,10	0,17	0,24
¹⁶³ Dy*	24,97		8,09 ± 0,84	8,27 ± 0,40	0,16	0,25
¹⁶⁴ Dy	28,18		8,31 ± 1,13	8,23 ± 0,82	0,13	0,16
¹⁶⁵ Ho*	100,00	1,8 ± 0,6 ⁺	1,59 ± 0,20	1,65 ± 0,10	0,06	0,04
¹⁶⁶ Er*	33,41	4,5 ± 0,5	5,16 ± 0,22	4,53 ± 0,53	0,10	0,17
¹⁶⁸ Er	27,07		4,37 ± 0,44	4,36 ± 0,46	0,11	0,12
¹⁶⁹ Tm*	100,00	0,48 ± 0,08	0,43 ± 0,01	0,47 ± 0,05	0,02	0,03
¹⁷² Yb*	21,82	2,8 ± 0,5 ⁺	3,48 ± 0,20	2,46 ± 0,30	0,17	0,16
¹⁷⁴ Yb	31,84		3,08 ± 0,12	2,89 ± 0,24	0,15	0,09
¹⁷⁵ Lu*	97,41	0,389 ± 0,024	0,37 ± 0,06	0,35 ± 0,03	0,03	0,06
¹⁷⁶ Lu	2,59		4,78 ± 5,01	2,49 ± 3,75	1,03	1,58
¹⁸¹ Ta	99,99	-	0,94 ± 0,56	1,01 ± 0,27	0,22	0,23
¹⁹⁴ Pt	32,90	-	< LOQ	0,70 ± 0,14	0,55	0,37
¹⁹⁵ Pt*	33,80		< LOQ	0,79 ± 0,24	0,44	0,33
²⁰³ Tl	29,52	-	2,90 ± 0,31	2,90 ± 0,07	0,10	0,19
²⁰⁵ Tl*	70,48		2,52 ± 0,30	2,85 ± 0,22	0,05	0,13
²³⁵ U	0,72	56 ± 5	211,94 ± 21,64	162,08 ± 20,13	6,64	8,73
²³⁸ U*	99,27		56,80 ± 5,24	56,71 ± 4,61	0,10	0,18

* Isótopos recomendados para a medida en ICP-MS pola norma UNE-EN ISO 17294-2:2017

⁺ Valores indicativos

Como se dixo anteriormente, para os elementos con valores certificados ou indicativos do CRM, o isótopo seleccionado foi aquel que proporcionara un valor experimental máis próximo a eles, tendo en conta ademais os LODs, as abundancias e as recomendacións da norma UNE-EN ISO 17294-2:2017.

Cabe destacar que para o Th non se obtivo unha boa linearidade na calibración, sobre todo nos patróns de baixa concentración, por iso non se amosan os resultados obtidos. Isto probablemente sexa debido a que este elemento presenta efecto memoria, quedándose adsorbido nas superficies internas do equipo, como demostraron Holmes e Pilvio [54].

A continuación xustifícanse as eleccións para os elementos sen valor certificado/indicativo no CRM. No caso do galio, as concentracións obtidas para cada isótopo en ambos modos amosan grandes diferenzas. O isótopo seleccionado foi o ^{71}Ga , pois é o recomendado pola norma UNE-EN ISO 17294-2:2017, e tamén foi o empregado en outros estudos para a determinación de galio en mostras de pescados e moluscos [48, 49]. Seleccionouse o modo KED 1 por presentar un menor LOD.

O caso do xermanio é moi similar. Seleccionouse o isótopo ^{74}Ge , que é tamén o recomendado na norma UNE-EN ISO 17294-2:2017, e foi o empregado nos estudos anteriormente mencionados [48, 49]. O modo de medida foi tamén KED 1, pois o LOD obtido é menor.

O niobio e o rodio son ambos elementos monoisotópicos, e o modo elixido foi o que proporcionou menor LOD (KED 1 e KED 4, respectivamente). Para o rutenio, seleccionouse o isótopo ^{102}Ru en modo KED 1, xa que o LOD obtido foi inferior, a pesar de ser menos abundante.

Para o indio, estudáronse os isótopos ^{113}In e ^{115}In , dos cales se escolleu o ^{115}In por ser moito máis abundante. En base ao LOD obtido, o modo seleccionado foi KED 4.

O telurio é un elemento cun gran número de isótopos. O empregado neste estudo foi o ^{126}Te , pois é o que se recomenda na norma UNE-EN ISO 17294-2:2017, e proporcionou resultados precisos en outras investigacións [4].

Por outra parte, non se amosan na táboa 5 os resultados do ^{180}Ta , xa que non se obtivo unha boa linearidade na calibración, o que pode deberse a que ten unha abundancia de tan só 0,01%. Debido a isto, o isótopo escollido foi o ^{181}Ta en modo KED 4.

No caso do platino e o talio, os isótopos seleccionados foron os recomendados pola norma UNE-EN ISO 17294-2:2017, é dicir, ^{195}Pt (KED 4) e ^{205}Tl (KED 1), xa que presentan menos interferencias poliatómicas.

Os isótopos seleccionados e o seu correspondente modo de medida foron entón os amosados na táboa 6.

Táboa 6. Isótopos e modos de medida seleccionados

Elemento	Isótopo	Modo	Elemento	Isótopo	Modo
Galio	^{71}Ga	KED 1	Samario	^{154}Sm	KED 4
Xermanio	^{74}Ge	KED 1	Gadolinio	^{160}Gd	KED 4
Itrio	^{89}Y	KED 4	Terbio	^{159}Tb	KED 4
Niobio	^{93}Nb	KED 1	Disproso	^{163}Dy	KED 4
Rutenio	^{102}Ru	KED 1	Holmio	^{165}Ho	KED 1
Rodio	^{103}Rh	KED 4	Erbio	^{166}Er	KED 4
Indio	^{115}In	KED 4	Tulio	^{169}Tm	KED 4
Telurio	^{126}Te	KED 1	Iterbio	^{174}Yb	KED 4
Lantano	^{139}La	KED 4	Lutecio	^{175}Lu	KED 1
Cerio	^{140}Ce	KED 4	Tántalo	^{181}Ta	KED 4
Praseodimio	^{141}Pr	KED 4	Platino	^{195}Pt	KED 4
Neodimio	^{142}Nd	KED 4	Talio	^{205}Tl	KED 1
Europio	^{151}Eu	KED 4	Uranio	^{238}U	KED 1

6.2. Rectas de calibrado

Os calibrados acuosos e as adicións estándar foron preparados segundo o procedemento descrito na sección 5.4.1. O rango de calibración foi en ambos casos de 0-100 $\mu\text{g/L}$, e as medicións realizáronse nas condicións optimizadas do equipo.

Unicamente para o calibrado acuoso do Nb, así como para a adición estándar do Tb, o rango de calibración foi de 0-50 $\mu\text{g/L}$, debido a que a concentracións máis elevadas se perdía a linearidade.

Na táboa 7 amósanse as rectas de calibrado e o coeficiente de determinación que se obtiveron para cada elemento. Cabe destacar que se amosan tan só os resultados do isótopo seleccionado para cada elemento (descrito na sección 6.1.). En todos os casos, obtívose moi boa relación lineal, con coeficientes de determinación moi próximos ou iguais a 1.

Táboa 7. Rectas de calibrado e de adición

Elemento	Calibrado		Adición	
	Ecuación	r ²	Ecuación	r ²
Ga	$y = 10524x - 2192,3$	0,9996	$y = 18671x + 734,63$	0,9999
Ge	$y = 5771,6x - 1600,3$	0,9997	$y = 9975,4x - 398,88$	0,9999
Y	$y = 1503,4x - 28,751$	1,0000	$y = 3404,8x + 288,81$	1,0000
Nb	$y = 27091x - 2390,0$	1,0000	$y = 48101x - 24430$	0,9988
Ru	$y = 6658,5x - 993,00$	1,0000	$y = 8890,2x + 44,576$	0,9998
Rh	$y = 10554x + 457,37$	1,0000	$y = 16963x + 58,292$	1,0000
In	$y = 3486,8x + 148,97$	1,0000	$y = 5861,2x + 437,06$	1,0000
Te	$y = 2213,7x + 478,41$	0,9997	$y = 2453,7x + 341,45$	0,9999
La	$y = 7477,1x + 620,18$	1,0000	$y = 9499,4x + 2580,0$	0,9999
Ce	$y = 9789,1x + 1063,3$	1,0000	$y = 12229x + 3518,6$	1,0000
Pr	$y = 11235x + 988,59$	1,0000	$y = 14163x + 1302,9$	1,0000
Nd	$y = 3337,8x + 440,14$	0,9999	$y = 4153,2x + 612,59$	1,0000
Eu	$y = 7767,4x + 1878,2$	0,9998	$y = 9213,3x + 2217,6$	0,9999
Sm	$y = 3967,8x + 716,92$	0,9999	$y = 4669,1x + 446,93$	1,0000
Gd	$y = 5747,1x + 1000,2$	0,9999	$y = 6257,6x + 985,57$	1,0000
Tb	$y = 22622x - 2277,0$	1,0000	$y = 24642x + 2215,1$	1,0000
Dy	$y = 5255,3x + 837,54$	0,9999	$y = 5902,9x + 575,27$	1,0000
Ho	$y = 72336x + 28037$	0,9993	$y = 77908x - 2332,6$	0,9999
Er	$y = 8094,5x + 858,18$	0,9999	$y = 8875,6x + 1186,9$	1,0000
Tm	$y = 28408x + 542,21$	1,0000	$y = 31533x - 8748,1$	0,9996
Yb	$y = 9764,6x + 2296,7$	0,9998	$y = 10180x + 1777,2$	1,0000
Lu	$y = 63334x + 31368$	0,9990	$y = 66396x - 3417,6$	0,9998
Ta	$y = 58152x - 18294$	0,9999	$y = 62309x - 13452$	0,9998
Pt	$y = 5846,8x + 2065,0$	0,9996	$y = 5487,9x + 1219,3$	0,9999
Tl	$y = 28921x + 11359$	0,9994	$y = 28691x - 4238,1$	0,9998
U	$y = 33447x + 9915,0$	0,9997	$y = 37070x + 1416,1$	0,9999

Para avaliar a existencia de efecto matriz, comparáronse as pendentes do calibrado acuoso e da adición estándar para cada elemento realizando un test t (95% de nivel de confianza). O valor-P obtido foi en todos os casos menor a 0,05, é dicir, existen diferenzas estatisticamente significativas entre ambas pendentes, excepto para o talio. Polo tanto, existe efecto matriz para todos os elementos, salvo para o talio.

Debido a isto, na determinación de TCEs nas mostras empregouse o método de adición estándar para realizar a calibración. Nas figuras 7 e 8 amósanse dous exemplos de elementos que presentan un elevado efecto matriz.

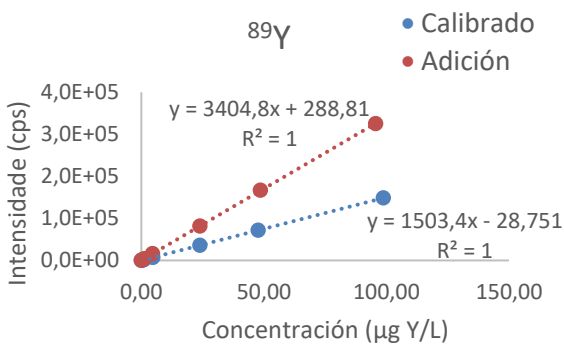


Figura 7. Rectas de calibrado e adición para o ⁸⁹Y

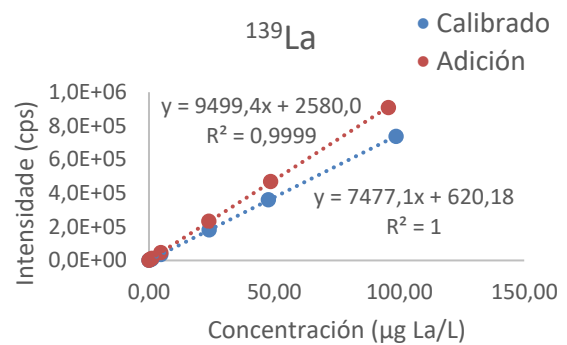


Figura 8. Rectas de calibrado e adición para o ¹³⁹La

6.3. Límites de detección e de cuantificación

Para o cálculo dos límites de detección (LODs) e os límites de cuantificación (LOQs) realizáronse 10 medidas consecutivas dun pool de brancos de dixestión coa mesma dilución que as mostras, é dicir, unha dilución 1:10.

Os LODs e LOQs foron calculados segundo as ecuacións 1 e 2, respectivamente.

$$LOD = \frac{3 \sigma}{m}$$

Ecuación 1. Límite de detección

$$LOQ = \frac{10 \sigma}{m}$$

Ecuación 2. Límite de cuantificación

En ambas ecuacións, σ é a desviación estándar da sinal das 10 medidas do branco, mentres que m é a pendente da adición estándar.

Nas seguintes táboas amósanse os LODs e LOQs obtidos, tanto instrumentais (táboa 8), como referidos a mostra (táboa 9). Os LODs e LOQs referidos a mostra calculáronse a partir dos instrumentais, tendo en conta todo o proceso de preparación da mesma.

Táboa 8. LODs e LOQs instrumentais

Elemento	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
Ga	0,36	1,22
Ge	0,80	2,65
Y	1,69	5,62
Nb	1,61	5,37
Ru	0,40	1,33
Rh	1,00	3,32
In	0,78	2,58
Te	2,66	8,86
La	0,56	1,88
Ce	1,10	3,66
Pr	0,36	1,20
Nd	1,25	4,17
Eu	0,17	0,58
Sm	0,51	1,69
Gd	0,27	0,90
Tb	0,06	0,20
Dy	0,30	1,00
Ho	0,07	0,24
Er	0,21	0,70
Tm	0,04	0,13
Yb	0,11	0,38
Lu	0,04	0,14
Ta	0,31	1,05
Pt	0,39	1,31
Tl	0,07	0,22
U	0,11	0,38

Táboa 9. LODs e LOQs referidos a mostra (peso seco)

Elemento	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)
Ga	0,30	1,01
Ge	0,66	2,21
Y	1,40	4,68
Nb	1,34	4,47
Ru	0,33	1,11
Rh	0,83	2,77
In	0,65	2,15
Te	2,21	7,38
La	0,47	1,57
Ce	0,91	3,05
Pr	0,30	1,00
Nd	1,04	3,48
Eu	0,14	0,48
Sm	0,42	1,41
Gd	0,23	0,75
Tb	0,05	0,17
Dy	0,25	0,83
Ho	0,06	0,20
Er	0,17	0,58
Tm	0,03	0,11
Yb	0,09	0,32
Lu	0,03	0,12
Ta	0,26	0,87
Pt	0,33	1,09
Tl	0,05	0,18
U	0,10	0,32

Os LODs e LOQs atópanse no rango dos ng/g. Os LODs obtidos varían entre 0,03 ng/g (Tm e Lu) e 2,21 ng/g (Te), o que demostra os baixos niveis de concentración que poden detectarse empregando ICP-MS.

6.4. Repetibilidade

Para avaliar a repetibilidade, preparouse un pool de mostras dixeridas cunha dilución 1:10, ao que se lle engadiu unha concentración de 0,5 µg/L dos elementos de estudo, e leváronse a cabo 10 medidas consecutivas do mesmo.

Na táboa 10 amósanse a media e a desviación estándar da sinal obtida (cps) na medida de cada elemento, así como o coeficiente de variación.

Táboa 10. Estudo de repetibilidade referido a sinal

Elemento	Media ± Desviación (cps)	CV (%)	Elemento	Media ± Desviación (cps)	CV (%)
Ga	5022,15 ± 390,46	8	Sm	2593,35 ± 54,37	2
Ge	2303,95 ± 169,88	7	Gd	3478,43 ± 73,27	2
Y	1141,81 ± 76,03	7	Tb	12121,02 ± 196,82	2
Nb	11278,45 ± 638,51	6	Dy	3089,55 ± 60,63	2
Ru	4445,56 ± 207,59	5	Ho	37041,17 ± 1359,36	4
Rh	4011,52 ± 157,60	4	Er	4556,49 ± 77,81	2
In	1738,40 ± 70,29	4	Tm	15243,06 ± 179,13	1
Te	922,09 ± 24,17	3	Yb	5487,17 ± 71,97	1
La	7546,16 ± 169,14	2	Lu	32644,54 ± 1199,03	4
Ce	11446,21 ± 272,35	2	Ta	29593,08 ± 322,01	1
Pr	6745,52 ± 183,96	3	Pt	2986,07 ± 45,54	2
Nd	2759,96 ± 60,68	2	Tl	15762,09 ± 663,44	4
Eu	4422,40 ± 79,54	2	U	27073,08 ± 709,08	3

Como se pode observar na táboa 10, os coeficientes de variación son en todos os casos iguais ou menores ao 8% (1-8%), o que indica que as medicións instrumentais son precisas.

6.5. Exactitude

Para coñecer a exactitude do método empregouse a recuperación analítica e a análise do CRM de tecido de mexillón (BCR[®]-668).

A unha mostra de dixerido diluída 1:10 engadíronselle concentracións de 0,5 µg/L, 1,25 µg/L, 5 µg/L, 25 µg/L e 100 µg/L dos elementos estudados, e empregando o método de adición estándar calculáronse as concentracións e as correspondentes recuperacións analíticas.

Na táboa 11 amósanse, para cada elemento, as recuperacións analíticas medias así como a súa desviación estándar.

Táboa 11. Estudo da exactitude mediante a recuperación analítica

Elemento	% Recuperación analítica (Media ± Desviación estándar)	Elemento	% Recuperación analítica (Media ± Desviación estándar)
Ga	100 ± 2	Sm	101 ± 3
Ge	99 ± 3	Gd	102 ± 3
Y	99 ± 3	Tb	103 ± 3
Nb	91 ± 7	Dy	102 ± 3
Ru	100 ± 3	Ho	101 ± 4
Rh	99 ± 3	Er	102 ± 3
In	99 ± 2	Tm	98 ± 3
Te	103 ± 3	Yb	103 ± 3
La	101 ± 2	Lu	101 ± 4
Ce	101 ± 2	Ta	98 ± 3
Pr	100 ± 3	Pt	104 ± 4
Nd	100 ± 2	Tl	101 ± 5
Eu	103 ± 3	U	101 ± 3

Dos resultados da táboa 11 pode concluírse que o método é exacto, pois todas as recuperacións analíticas son moi próximas ao 100%, sendo o valor mínimo 91% para o Nb, e o valor máximo 104% para o Pt, con desviacións estándar menores ao 7% en todos os casos.

Determinouse tamén a concentración dos elementos certificados do CRM, e que son os seguintes: itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, europio, samario, gadolinio, terbio, disprosio, erbio, tulio, lutecio e uranio.

Os resultados amósanse a continuación na táboa 12.

Táboa 12. Estudo da exactitude mediante a análise do CRM BCR®-668 (tecido de mexillón) (peso seco)

Elemento	Concentración certificada (ng/g)	Concentración experimental (ng/g)
Y	59 ± 5	61,64 ± 5,17
La	80 ± 6	74,62 ± 3,45
Ce	89 ± 7	83,51 ± 0,94
Pr	12,3 ± 1,1	11,53 ± 0,21
Nd	54 ± 4	49,36 ± 4,95
Eu	2,79 ± 0,16	2,66 ± 0,08
Sm	11,2 ± 0,8	10,64 ± 0,97
Gd	13,0 ± 0,6	12,74 ± 0,58
Tb	1,62 ± 0,12	1,65 ± 0,14
Dy	8,9 ± 0,6	8,27 ± 0,40
Er	4,5 ± 0,5	4,53 ± 0,53
Tm	0,48 ± 0,08	0,47 ± 0,05
Lu	0,389 ± 0,024	0,37 ± 0,06
U	56 ± 5	56,80 ± 5,24

Realizouse un test t para un nivel de confianza do 95%, co fin de comprobar se existen diferenzas estatisticamente significativas entre as concentracións experimentais e as certificadas. En todos os casos o valor-P foi maior ca 0,05, o que implica que non existen diferenzas estatisticamente significativas, motivo polo cal pode concluírse tamén que o método é exacto.

6.6. Aplicacións

6.6.1. Determinación de TCEs en mostras de pescados e moluscos

Unha vez estudadas as características analíticas do método, procedeuse á súa aplicación nas mostras de pescados e moluscos, que foran tratadas segundo o procedemento descrito na sección 5.1. da memoria. Os resultados obtidos amósanse nas figuras seguintes, e nas táboas do Anexo I poden verse con máis detalle. Cabe destacar que as mostras nas cales as concentracións estiveron por debaixo do LOD ou o LOQ non se representaron graficamente.

En todos os TCEs estudados, as concentracións foron moito maiores para os moluscos que para os pescados, o que era de esperar debido á capacidade de bioacumulación dos primeiros. De entre a totalidade dos elementos, os de maiores concentracións nas mostras de moluscos foron o galio, o lantano, o cerio, o neodimio e o uranio, mentres que o platino, rodio e indio non se detectaron en ningunha, e o telurio tan só nos reloxos e ameixas.

En cambio nos pescados, algúns dos elementos non puideron ser cuantificados. Os únicos TCEs que puideron ser cuantificados en todas as mostras de pescados foron o galio, lantano, cerio, talio e uranio, sendo o galio o que tivo maiores concentracións.

Nos casos nos que se analizaron varias mostras da mesma especie (reloxos, ameixas e mexillóns), nalgúns elementos a concentración varía considerablemente entre elas, o que suxire que as concentracións dependen da xeoloxía da zona na que se criou o molusco. Isto foi comprobado en mexillóns de diferentes rías galegas por Costas-Rodríguez e col. [35], que estudaron os elementos traza que contiñan (entre eles os LSTCEs, as REEs e o U), e chegaron á conclusión de que a composición elemental variaba en función da ría na cal os mexillóns foran criados.

O rodio e o platino (ambos PGEs) e o indio non se amosan nas figuras, xa que os resultados estiveron por debaixo dos LODs (Rh: 0,83 ng/g; Pt: 0,33 ng/g; In: 0,65 ng/g) ou LOQs (Rh: 2,77 ng/g; Pt:1,09 ng/g; In: 2,15 ng/g) en todas as mostras analizadas.

Isto mesmo ocorreu cos tres elementos en pescados da dieta de Reino Unido [47], e co In en esturións do mar Caspio [51]. En cambio, o peixe barramundi da costa de Vietnam contiña unha maior cantidade, 1 ng/g de In [50].

No noroeste da costa mediterránea cuantificáronse concentracións de Pt entre 0,09-0,66 ng/g en mexillóns por ICP-MS [46], pero empregando unha cantidade de mostra maior ca neste caso para a análise ($\approx 1,5$ g), e o LOD foi menor (0,003 ng/g). Os mexillóns dunha praia urbana de Vigo (España) contiñan de media 0,47 ng/g de Pt [45], e ostras do estuario de Gironde 0,33 ng/g de Pt [44], pero en ambos casos a técnica de análise non foi ICP-MS, senón AdCSV.

Apenas existen datos en organismos mariños para o Rh, mais atopáronse concentracións de 1,8 ng/g no fígado de barbos do río Danubio [41], tamén mediante AdCSV, e entre 1-25 ng/g en diferentes tecidos de golfinhos da costa de Ghana empregando NAA [38].

O único PGE que puido ser cuantificado foi o rutenio (figura 9), nun rango de 2,49-44,11 ng/g. Cuantificouse a súa concentración en todos os moluscos, destacando que as mostras de reloxo teñen unha concentración moito máis alta, mentres que nos pescados tan só foi cuantificado no lirio.

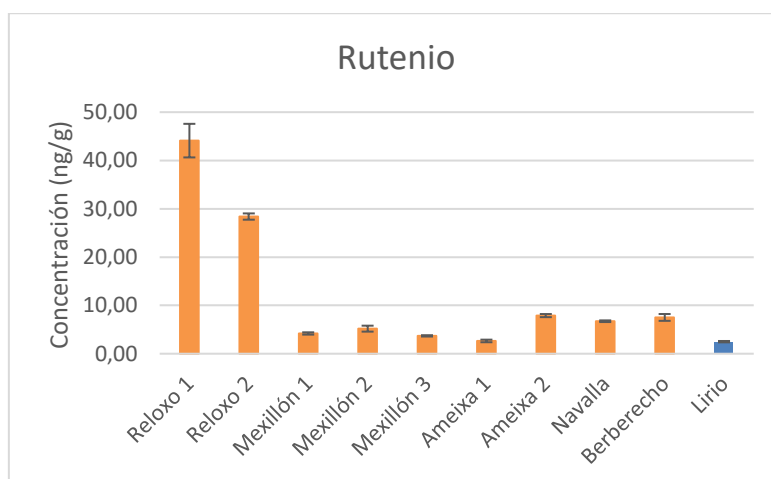


Figura 9. Concentración de Ru nas mostras (ng/g peso seco)

Todas as mostras analizadas conteñen galio (figura 10), en concentracións entre 52,53-136,87 ng/g, sendo a mostra con maior contido o Reloxo 1. Con respecto aos moluscos, a cantidade de Ga nos mexillóns é comparable ás atopadas en mexillóns das rías galegas [35].

Por outra parte, en pescados e mariscos de mercados franceses unha das especies con maior contido de Ga foi o berberecho [48], o que tamén ocorreu cas mostras estudadas neste traballo.

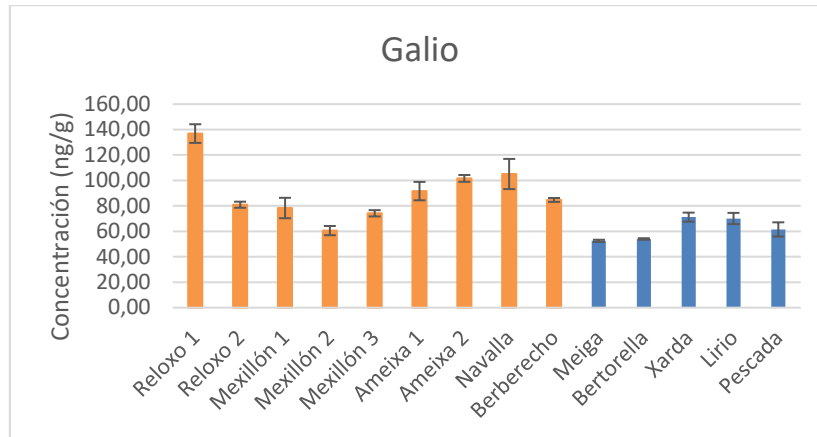


Figura 10. Concentración de Ga nas mostras (ng/g peso seco)

Os resultados do xermanio amósanse na figura 11. O valor máximo nos moluscos foi 11,90 ng/g na Ameixa 2, mentres que nas mostras de pescado non se detectou en ningunha.

Nos estudos realizados en pescados e mariscos de mercados franceses, tamén se atoparon maiores concentracións de Ge en moluscos ca en pescados [48, 49].

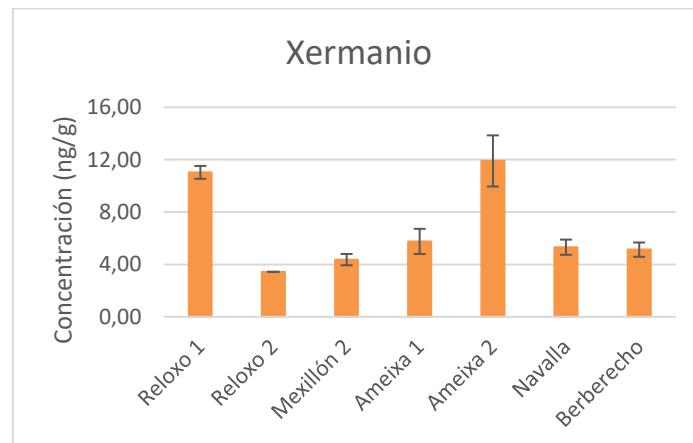


Figura 11. Concentración de Ge nas mostras (ng/g peso seco)

No caso do niobio (figura 12), as concentracións encontráronse entre 4,72-18,39 ng/g. As concentracións dos mexillóns están dentro do rango das de mexillóns de diferentes rías galegas [35].

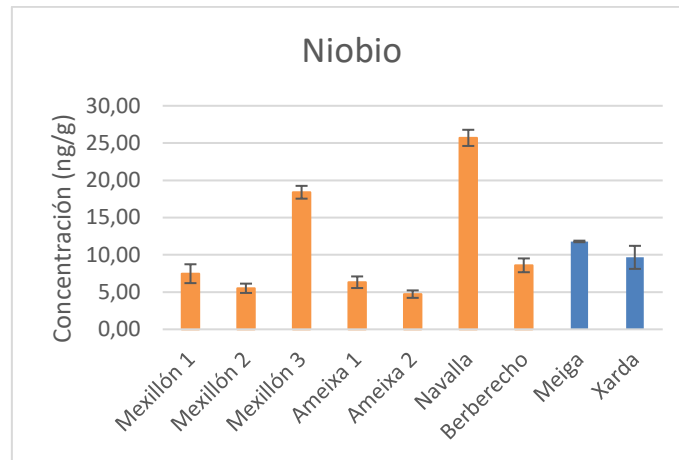


Figura 12. Concentración de Nb nas mostras (ng/g peso seco)

Tan só nas mostras de reloxo e as de ameixa puido cuantificarse a concentración de telurio (figura 13), resultando entre 7,51-11,97 ng/g, concentracións maiores que as de ostras do Estuario de Gironde (1,33-2,89 ng/g entre 1984 e 2017), e ostras da baía de Arcachón (1,18 ng/g) e do Estuario de Bilbao (3,48 ng/g) [55].

No estudo anteriormente mencionado en mexillóns galegos [35], obtivéronse para o Te valores moi baixos ou inferiores ao LOD, como ocorre no presente traballo.

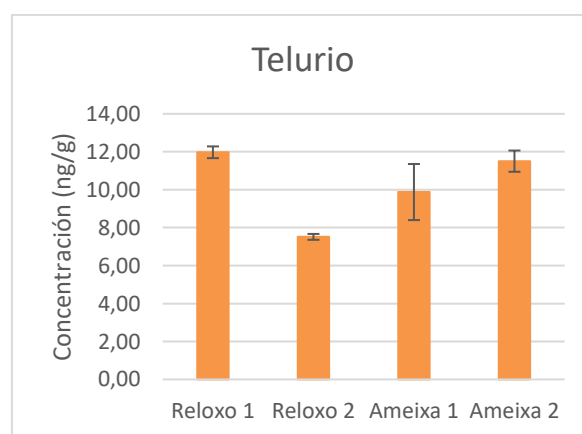


Figura 13. Concentración de Te nas mostras (ng/g peso seco)

O tántalo (figura 14) variou entre 0,92-3,67 ng/g. Nos mexillóns conseguiron cuantificarse concentracións máis baixas que no traballo mencionado en mexillóns de rías galegas [35], pois o límite de detección neste traballo foi máis baixo (0,26 ng/g fronte a 7,80 ng/g).

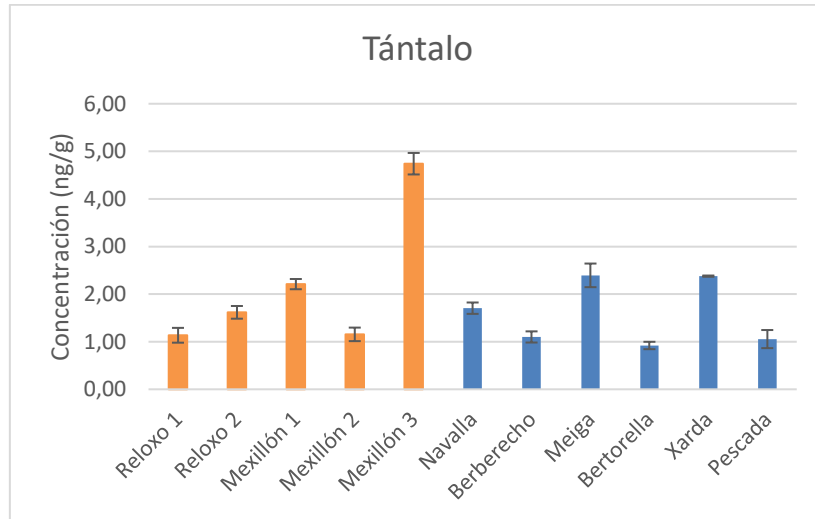


Figura 14. Concentración de Ta nas mostras (ng/g peso seco)

Con respecto ao talio (figura 15) encontrouse entre 0,23-18,38 ng/g. As concentracións dos mexillóns son da orde das do estudo sobre mexillóns de rías galegas [35]. Na costa de Vietnam, mostras de barramundi contiñan concentracións inferiores a 1 ng/g [50], como ocorre con todos os pescados estudados neste traballo.

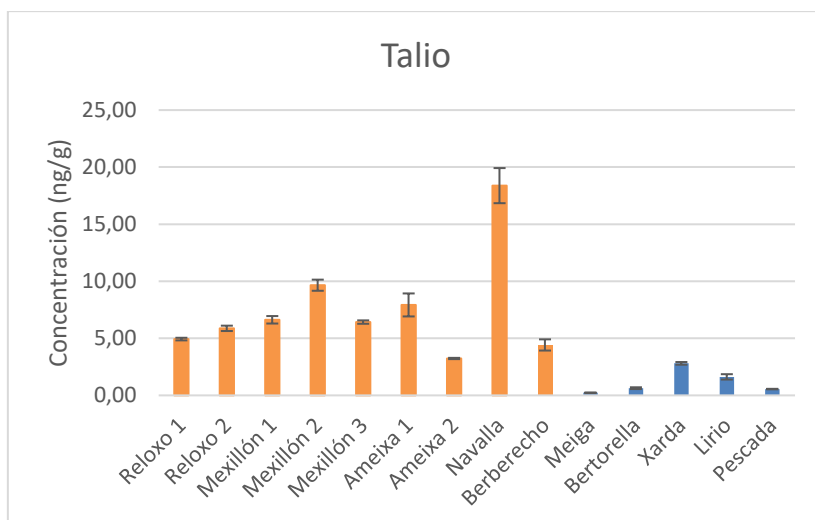


Figura 15. Concentración de Tl nas mostras (ng/g peso seco)

Por último, o uranio cuantificouse en todas as mostras en concentracións entre 607,53 ng/g en algún dos moluscos (Ameixa 2) e 1,22 ng/g en pescados (Meiga). Os resultados obtidos para os mexillóns son do mesmo orde que os dos mexillóns analizados por Costas-Rodríguez e col. [35], e os de mexillóns e ameixas do canal de Okinawa [52].

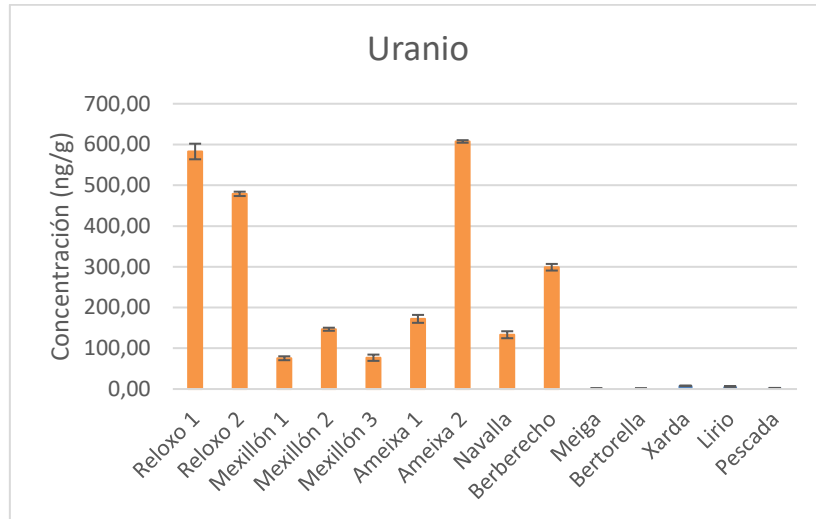


Figura 16. Concentración de U nas mostras (ng/g peso seco)

Con respecto ás REEs, as concentracións de cada elemento do grupo poden consultarse no Anexo I. O lantano, o cerio e o neodimio son as que se atopan en maior cantidade nas mostras analizadas. Noutras investigacións, tamén foron os tres elementos con maiores concentracións [16, 18, 33, 36, 37].

En cambio, o tulio e o lutecio son as REEs de menor concentración nas mostras, como ocorreu en outros estudos [16, 33, 34, 36, 37]. Con respecto ao itrio, incluído nos HREE debido á súa similitude química, atópase en concentracións moito maiores ás de outros HREE.

As concentracións de REEs son tamén máis elevadas nos moluscos, mentres que ou ben están en menores cantidades ou non puideron ser cuantificados nas mostras de pescados, como ocorreu en outros traballos anteriores [56]. Ademais, os resultados obtidos para as diferentes REEs son da mesma orde que os dun estudo realizado en pescados e moluscos de mercados de Vigo (España) [36].

Cabe subliñar nos pescados que as maiores concentracións de REEs atopáronse no lirio, o que se debe a que é unha especie bentónica e se atopa en contacto directo cos sedimentos; este mesmo resultado observouse tamén noutros traballos [16, 34].

Na táboa 13 amósanse a concentración total de REEs, LREEs (La-Sm), HREEs (Eu-Lu), e a relación entre estas últimas (LREEs/HREEs). Nas mostras de pescados, debido a que nalgúns elementos os valores estiveron por debaixo do LOD ou do LOQ, empregouse unha aproximación no cálculo dos sumatorios. Nos casos nos cales a concentración foi inferior ao LOD, tomouse como valor a metade do LOD do elemento, aproximación xa empregada por Mayfield e Fairbrother [16], mentres que cando foi inferior ao LOQ empregouse o valor obtido.

Táboa 13. Concentración total de REEs (Σ REEs), LREEs (Σ LREEs), HREEs (Σ HREEs) (ng/g peso seco) e relación LREEs/HREEs

	Σ REEs (ng/g)	Σ LREEs (ng/g)	Σ HREEs (ng/g)	LREEs/HREEs
Reloxo 1	1545,37	1227,01	318,36	3,85
Reloxo 2	1375,49	1152,22	223,27	5,16
Mexillón 1	523,47	416,96	106,51	3,91
Mexillón 2	644,85	523,24	121,60	4,30
Mexillón 3	443,51	348,63	94,88	3,67
Ameixa 1	1655,20	1332,17	323,03	4,12
Ameixa 2	5976,53	4666,61	1309,92	3,56
Navalla	1731,10	1378,04	353,06	3,90
Berberecho	2921,38	2378,63	542,75	4,38
Media moluscos	1868,54	1491,50	377,04	4,10
Meiga	24,81	20,55	4,26	4,82
Bertorella	19,38	15,11	4,27	3,54
Xarda	25,85	11,46	14,39	0,80
Lirio	44,59	23,74	20,85	1,14
Pescada	23,53	10,56	12,96	0,81
Media pescados	27,63	16,29	11,35	2,22

O total de REEs varía entre 443,51-5976,53 ng/g nos moluscos, cunha media de 1868,54 ng/g; e entre 19,38-44,59 ng/g nos pescados, con 27,63 ng/g de media. O total de REEs nos moluscos e pescados represéntanse graficamente na figura 17.

Nos mexillóns o total de REEs é similar ao obtido por Costas-Rodríguez e col. [35], e no resto de moluscos maior ca en bivalvos do mar mediterráneo (114-140 ng/g) [12], similar

aos da baía de Tokio (1200-3500 ng/g) [37], e menor aos do río Perla (ata 9100 ng/g en ostras) [13]. O contido dos pescados foi menor ao de peixes dun encoro de Washington (EE.UU.) [16], e da orde dos de pescados mariños de mercados de Vigo [36].

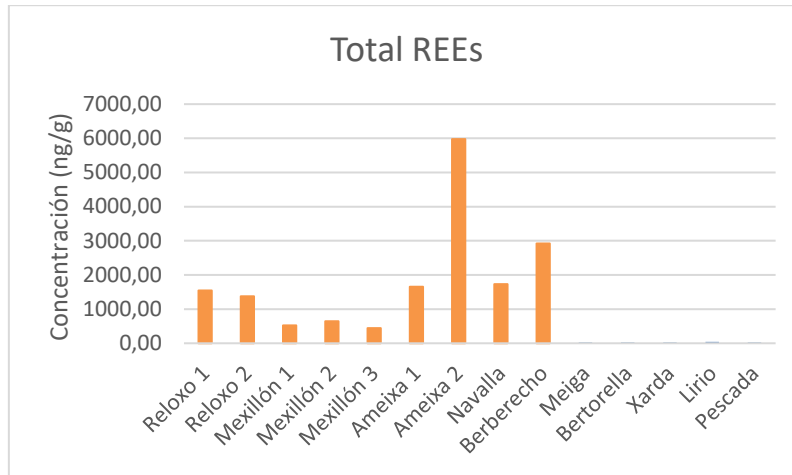


Figura 17. Concentración total de REEs nas mostras (ng/g peso seco)

A relación de LREEs e HREEs ten unha media de 4,10:1 para os moluscos e 2,22:1 para os pescados, o que indica que os LREE presentan unha maior bioacumulación que os HREE, conclusión á que tamén se chegou en outros estudos [12, 13, 16, 33, 34, 37]. Nas figuras 18 e 19 pode observarse como tanto para pescados como para moluscos, as concentracións de LREEs son maiores que as de HREEs.

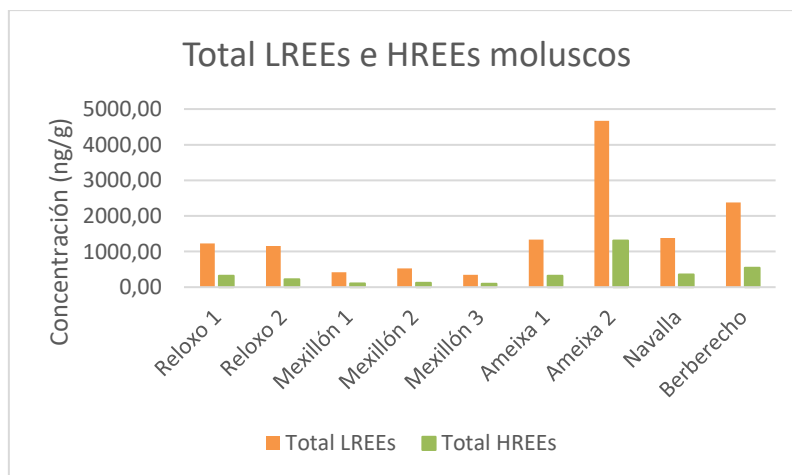


Figura 18. Concentración de LREEs e HREEs nos moluscos (ng/g peso seco)

Cabe destacar que a xarda e a pescada amosan un maior contido de HREEs ca LREEs, pero é necesario ter que en conta que se empregou unha aproximación para o cálculo, co cal estes resultados son no caso dos pescados soamente orientadores.

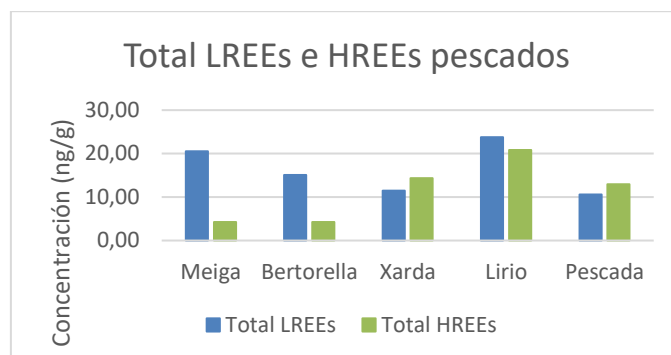


Figura 19. Concentración de LREEs e HREEs nos pescados (ng/g peso seco)

O patrón de distribución das REEs reflexa a regra de Oddo-Harkins, é dicir, os elementos con número atómico par son máis abundantes que os de número atómico impar adxacentes, motivo polo cal ao representar graficamente o contido das diferentes REEs dunha mostra obtense unha curva en zigzag difícil de interpretar.

Co fin de evitar este característico patrón en zigzag e así poder identificar anomalías individuais de REEs, os contidos soen normalizarse dividindo as concentracións das mostras por concentracións de referencia naturais, que se consideran representativas da distribución de REEs na codia terrestre primitiva. Nos estudos ambientais adoitan empregarse os datos de xistos, pero tamén é moi habitual empregar os datos da condrita, un meteorito [57].

En este traballo normalizáronse os resultados de dous xeitos. En primeiro lugar, con respecto á condrita, empregando os valores obtidos para a mesma por Taylor e McClennan [58].

Por outra parte, con respecto ao xisto europeo (*European Shale*, ES), que é un dos conxuntos de datos de referencia de xistos que soen empregarse de forma máis habitual nos estudos ambientais. Os valores empregados nesta normalización foron os obtidos por Bau e col. [59], que analizaron o ES mediante diferentes técnicas no ano 2018.

Nas figuras 20 e 21 amósanse os patróns de REEs normalizados con respecto á condrita e ao ES, respectivamente, das mostras de moluscos; mentres que nas figuras 22 e 23 os patróns normalizados para os pescados.

Na figura 20 pode observarse como ao normalizar os datos dos moluscos se obtén un patrón de REEs suave. Poden verse tamén anomalías negativas do Eu en todas as mostras, sendo menores nas ameixas e na navalla. Esta anomalía é habitual, e ten un orixe xeolóxico, que se debe a que o Eu ten dous estados de oxidación posibles (Eu²⁺ e Eu³⁺) [59].

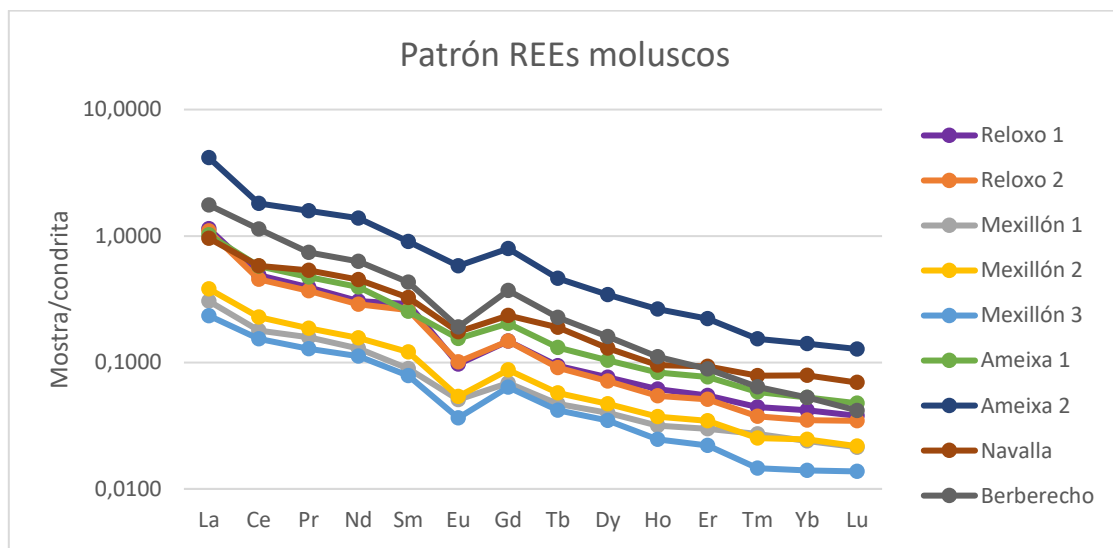


Figura 20. Patrón REEs moluscos (normalizado con respecto á condrita)

A anomalía do Eu (∂Eu) pode calcularse mediante a ecuación 3, onde Eu_N , Sm_N e Gd_N son as concentracións do elemento normalizadas, neste caso á condrita. Nas mostras de moluscos ∂Eu foi en todos os casos menor que 1 (0,47-0,69), o que quere dicir que hai unha anomalía negativa do Eu.

$$\partial Eu = \frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N Gd_N}}$$

Ecuación 3. Anomalía do Eu

Diferentes estudos demostraron que os moluscos incorporan as REEs principalmente dos sedimentos e partículas en suspensión, e non das augas [13, 33, 34, 37], co cal a anomalía do Eu nas mostras seguramente sexa debida á composición dos sedimentos da zona na cal se criaron.

Na figura 21 pode verse como o patrón normalizando con respecto ao ES é máis suave que con respecto á condrita. Obsérvase tamén a anomalía do Eu, que case non se aprecia nas ameixas e na navalla. No cálculo das δEu obtivéronse valores de 0,95-0,71.

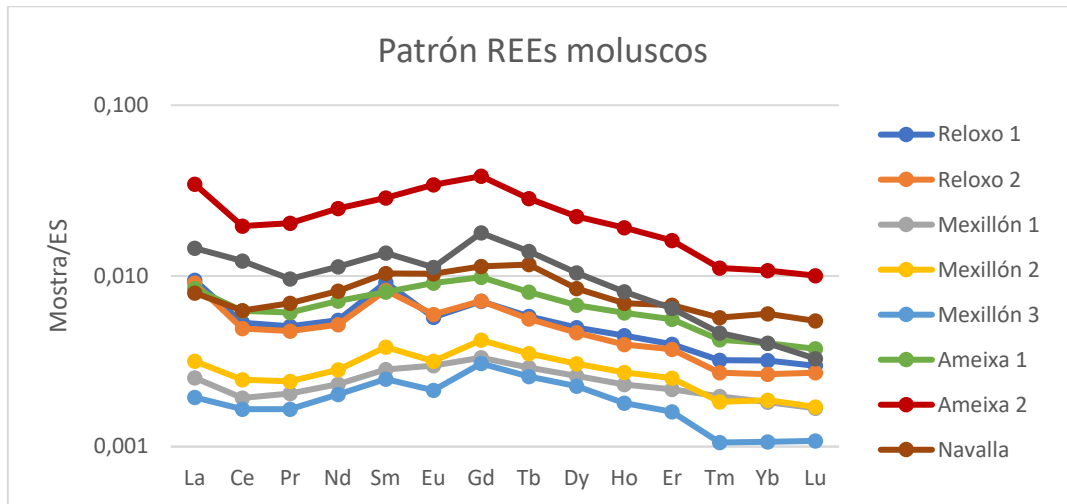


Figura 21. Patrón REEs moluscos (normalizado con respecto a ES)

En ambos patróns de REEs dos moluscos pode observarse que, a pesar de amosar diferenzas nas abundancias, a distribución das REEs é similar en todos os moluscos estudados, e practicamente igual nas mostras da mesma especie. Isto indica que todos incorporan as REEs dun xeito similar, e a cantidade que presentan depende da concentración do medio no cal se criaron.

Ademais, a orixe das REEs é principalmente natural, xa que a anomalía do Eu que amosan as mostras é de orixe xeolóxico, mentres que non aparecen anomalías típicas de aportes antropoxénicos como as do La, Sm ou Gd [59].

En canto aos pescados (figuras 22 e 23), as curvas son moi diferentes entre si. De feito, o lirio, a xarda e a pescada amosan unha pendente positiva, mentres que a meiga e a bertorella pendente negativa. Porén, hai que ter en conta que estes resultados son tan só unha aproximación.

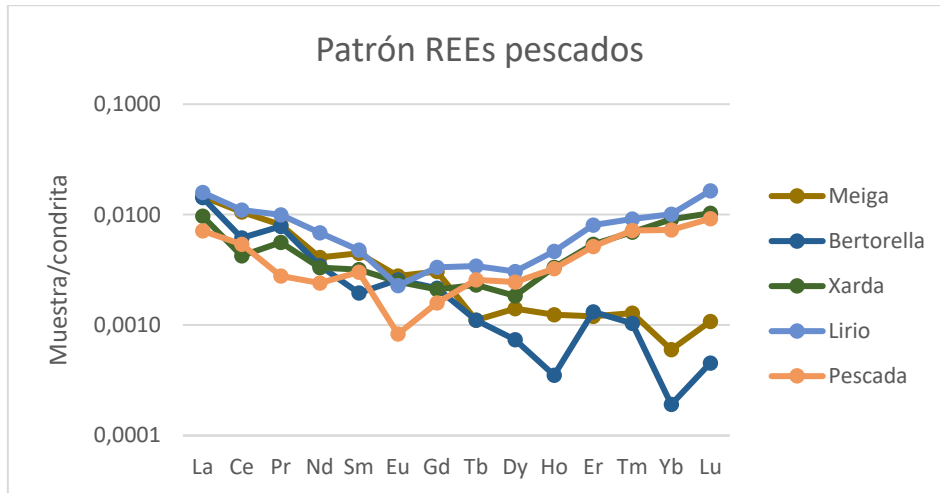


Figura 22. Patrón REEs pescados (normalizado con respecto á condrita)

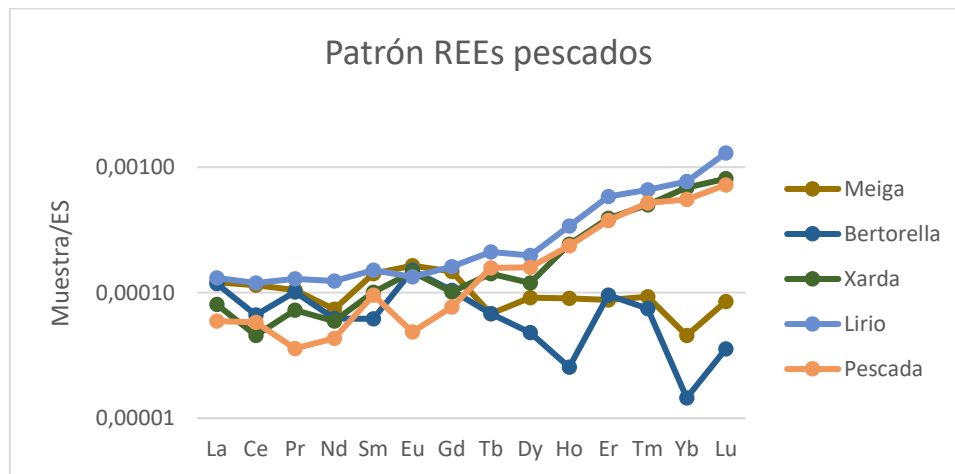


Figura 23. Patrón REEs pescados (normalizado con respecto a ES)

6.6.2. Disección de mexillóns

Tras a disección dos mexillóns, hepatopáncreas e resto de tecidos dun pool de mostra (1 kg de mexillóns) foron dixeridos por separado segundo o procedemento descrito na sección 5.1.2. Os resultados obtidos para cada TCE poden verse con detalle na táboa 14.

Táboa 14. Concentración de TCEs en hepatopáncreas e resto de tecidos (ng/g peso seco)

Elemento	Concentración (ng/g)	
	Hepatopáncreas	Resto de tecidos
Ga	122,89 ± 3,75	82,64 ± 4,64
Ge	6,08 ± 0,85	< LOD
Y	136,62 ± 1,31	30,67 ± 3,03
Nb	22,43 ± 0,37	< LOQ
Ru	3,22 ± 0,15	3,21 ± 0,17
Rh	< LOD	< LOD
In	< LOD	< LOD
Te	< LOQ	< LOQ
La	316,27 ± 18,20	63,94 ± 3,26
Ce	543,64 ± 35,71	90,21 ± 2,33
Pr	61,89 ± 2,54	10,73 ± 1,25
Nd	269,73 ± 16,36	48,59 ± 6,52
Eu	10,09 ± 0,50	2,27 ± 0,31
Sm	60,50 ± 1,57	9,59 ± 0,28
Gd	60,64 ± 2,27	13,23 ± 2,25
Tb	8,36 ± 1,94	1,38 ± 0,28
Dy	41,70 ± 6,97	6,77 ± 0,80
Ho	6,32 ± 0,33	1,29 ± 0,15
Er	16,03 ± 1,11	3,69 ± 0,39
Tm	1,85 ± 0,16	0,35 ± 0,06
Yb	11,69 ± 2,88	2,55 ± 0,18
Lu	1,51 ± 0,12	0,32 ± 0,03
Ta	2,44 ± 0,34	< LOQ
Pt	< LOQ	< LOQ
Tl	19,39 ± 2,93	3,78 ± 0,22
U	197,55 ± 7,06	68,55 ± 6,16

Para unha visión máis clara dos resultados, nas figuras 24-27 representáronse graficamente o porcentaxe do total do elemento que se atopa no hepatopáncreas, e o porcentaxe contido no resto de tecidos.

Os elementos que non se amosan nas gráficas (Rh, In, Te e Pt) son aqueles que están, tanto en hepatopáncreas como no resto de tecidos, por debaixo do LOD ou do LOQ.

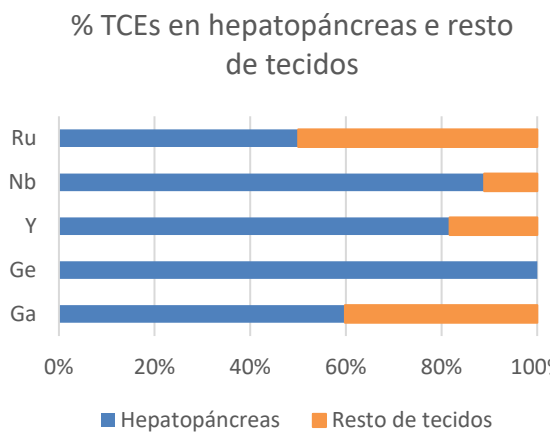


Figura 24. % de Ga, Ge, Y, Nb e Ru

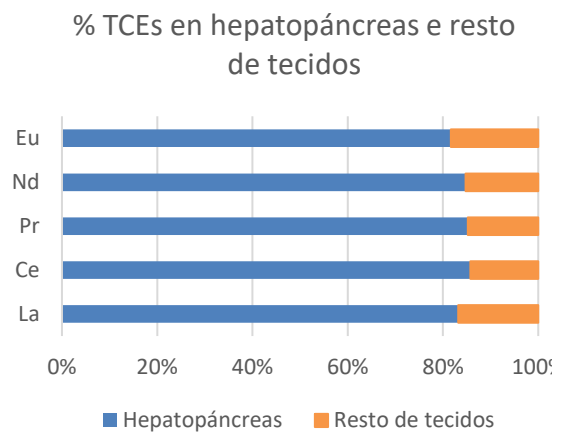


Figura 25. % de La, Ce, Pr, Nd e Eu

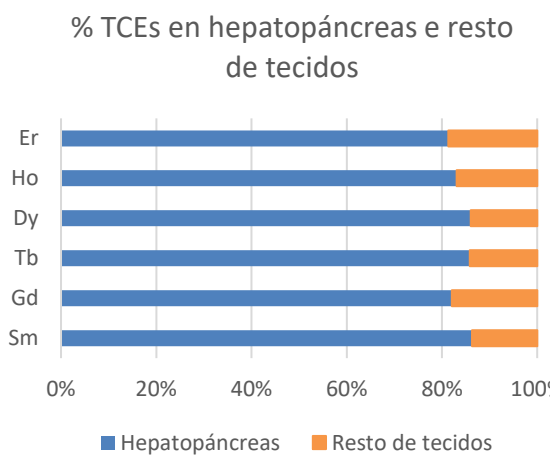


Figura 26. % de Sm, Gd, Tb, Dy, Ho e Er

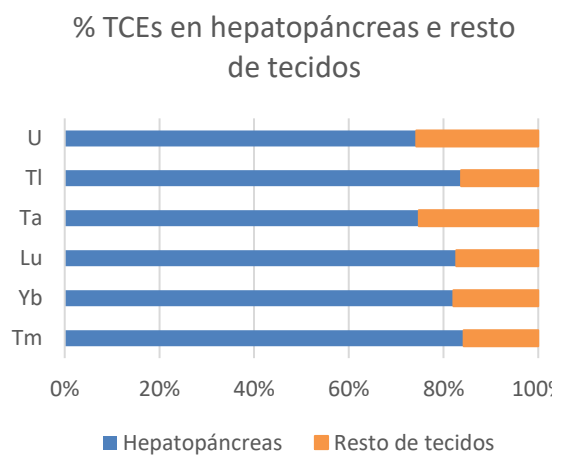


Figura 27. % de Tm, Yb, Lu, Ta, Tl e U

O rutenio é o elemento que se atopou en menor porcentaxe no hepatopáncreas, nun 50%; este baixo valor pode deberse a que as concentracións medidas son moi próximas ao LOD. No xermanio o porcentaxe no hepatopáncreas é do 100%, debido a que no resto dos tecidos o resultado obtido foi inferior ao LOD. Por outra parte, case o 60% do galio e arredor do 100% do resto de TCEs atópanse no hepatopáncreas.

Polo tanto, a concentración de TCEs é maior no hepatopáncreas ca no resto de tecidos, o que demostra que esta glándula dixestiva acumula TCEs, pois como xa se mencionara anteriormente, os bivalvos bioacumulan contaminantes na mesma. Isto foi demostrado tamén por Bustamante e col. [60] para o Ce, La e Nd en zamburiñas, pero para o resto de TCEs non se encontraron estudos ao respecto.

CONCLUSIÓN

7. CONCLUSIÓN

No presente traballo desenvolveuse un método sensible, exacto e preciso, que posibilita a determinación simultánea de TCEs (Ga, Ge, Y, Nb, Ru, Rh, In, Te, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, Pt, Tl e U) en pescados e moluscos, sen necesidade de introducir etapas de separación previa dos analitos.

As concentracións dos TCEs foron maiores para os moluscos que para os pescados, debido á súa capacidade de bioacumulación. Os elementos en maiores concentracións nas mostras de moluscos foron o galio, lantano, cerio, neodimio e uranio, mentres que o platino, rodio e indio non puideron ser cuantificados en ningunha. Por outra parte, o galio, lantano, cerio, talio e uranio foron os únicos elementos cuantificados en todas as mostras de pescados. Ademais, no estudo dos patróns de distribución de REEs nos moluscos puido comprobarse que non existe contaminación antropoxénica.

Polo tanto, os moluscos aparecen como unha ferramenta fiable para o estudo da contaminación por TCEs. Dado o escaso número de estudos sobre a presenza de TCEs neste tipo de mostras, este traballo proporciona datos fiables que poderán ser comparados con outros estudos, tanto anteriores como futuros.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Cobelo-García, M. Filella, P. Croot, C. Frazzoli, G. D. Laing, N. Ospina-Alvarez, S. Rauch, P. Salaun, J. Schäfer e S. Zimmermann. «*COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE) - from environmental processes to human health threats*». Environmental Science and Pollution Research, **22**, pp. 15188-15194, 2015.
- [2] J. Wojcieszek, J. Szpunar e R. Lobinski. «*Speciation of technologically critical elements in the environment using chromatography with element and molecule specific detection*». Trends in Analytical Chemistry, **104**, pp. 42-53, 2018.
- [3] M. Abdou, L. Dutruch, J. Schäfer, B. Zaldibar, R. Medrano, U. Izagirre, T. Gil-Día, C. Bossy, C. Catrouillet, R. Hu, A. Coynel, A. Lerat, A. Cobelo-García, G. Blanc e M. Soto. «*Tracing platinum accumulation kinetics in oyster *Crassostrea gigas*, a sentinel species in coastal marine environments*». Science of the Total Environment, **615**, pp. 652-663, 2018.
- [4] M. Filella e I. Rodushkin. «*A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental samples*». Spectrochimica Acta Part B, **141**, pp. 80-84, 2018.
- [5] K. Ravindra, L. Bencs e R. Van Grieken. «*Platinum group elements in the environment and their health risk*». The Science of the Total Environment, **318**, pp. 1-43, 2004.
- [6] A. Mitra e I. Sekhar Sen. «*Anthrobiogeochemical platinum, palladium and rhodium cycles of earth: Emerging environmental contamination*». Geochimica et Cosmochimica Acta, **216**, pp. 417-432, 2017.
- [7] S. Zimmermann e B. Sures. «*Lessons learned from studies with the freshwater mussel *Dreissena polymorpha* exposed to platinum, palladium and rhodium*». Science of the Total Environment, **615**, pp. 1396-1405, 2018.
- [8] N. Ruchter, S. Zimmermann e B. Sures. «*Field Studies on PGE in Aquatic Ecosystems*». Platinum Metals in the Environment, Berlín:Springer, pp. 351-360, 2015.
- [9] S. Zimmermann, B. Sures e N. Ruchter. «*Laboratory Studies on the Uptake and Bioaccumulation of PGE by Aquatic Plants and Animals*». Platinum Metals in the Environment, Berlín:Springer, pp. 361-381, 2015.
- [10] C. Fortin, F. Wang e D. Pitre. «*Critical Review of Platinum Group Elements (Pd, Pt, Rh) in Aquatic Ecosystems. Research Report No R-1269*». EC Contribution Agreement with the CNTC for 2010/2011, 2011.
- [11] B. Zawisza, K. Pytlakowska, B. Feist, M. Polowniak, A. Kita e R. Sitko. «*Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review*». Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **26**, pp. 2373-2390, 2011.
- [12] S. Squadrone, P. Brizio, C. Stella, M. Mantia, M. Battuello, N. Nurra, R. M. Sartor, R. Orusa, S. Robetto, F. Brusa, P. Mogliotti, A. Garrone e M. C. Abete. «*Rare earth elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: Implications for food safety and human health*». Science of the Total Environment, **660**, pp. 1383-1391, 2019.

- [13] L. Ma, D. Huy Dang, W. Wang, R. D. Evans e W.-X. Wang. «*Rare earth elements in the Pearl River Delta of China: Potential impacts of the REE industry on water, suspended particles and oysters*». *Environmental Pollution*, **244**, pp. 190-201, 2019.
- [14] P. H. Brown, A. H. Rathjen, R. H. Graham e D. E. Tribe. «*Chapter 92. Rare Earth Elements in biological systems*». *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ámsterdam:Elsevier Science Publishers, pp. 424-452, 1990.
- [15] V. Balaram. «*Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact*». *Geoscience Frontiers*, **10**, pp. 1285-1303, 2019.
- [16] D. Mayfield e A. Fairbrother. «*Examination of rare earth element concentration patterns in freshwater fish tissues*». *Chemosphere*, **120**, pp. 68-74, 2015.
- [17] V. Gonzalez, D. A.L. Vignati, C. Leyval e L. Giamberini. «*Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry?*». *Environment International*, **71**, pp. 148-157, 2014.
- [18] V. Gonzalez, D. A. Vignati, M.-N. Pons, E. Montarges-Pelletier, C. Bojic e L. Giamberini. «*Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms*». *Environmental Pollution*, **199**, pp. 139-147, 2015.
- [19] M. Filella e J. Rodríguez-Murillo. «*Less-studied TCE: are their environmental concentrations increasing due to their use in new technologies?*». *Chemosphere*, **182**, pp. 605-616, 2017.
- [20] M. Filella. «*Tantalum in the environment*». *Earth-Science Reviews*, **173**, pp. 122-140, 2017.
- [21] Y. H.S. e L. W.T. «*Gallium: Environmental Pollution and Health Effects*». *Encyclopedia of Environmental Health*, Burlington: Elsevier, pp. 829-833, 2011.
- [22] N. Belzile e Y.-W. Chen. «*Thallium in the environment: A critical review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles*». *Applied Geochemistry*, **84**, pp. 218-243, 2017.
- [23] US EPA (United States Environmental Protection Agency). «*Toxic and Priority Pollutants under the Clean Water Act*». <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#one> (consultado o 11/06/2019), 2015.
- [24] N. Sakamoto, N. Kano e H. Imaizumi. «*Determination of rare earth elements, thorium and uranium in seaweed samples on the coast in Niigata Prefecture by inductively coupled plasma mass spectrometry*». *Applied Geochemistry*, **23**, pp. 2955-2960, 2008.
- [25] J. Mrdakovic Popic, B. Salbu, T. Strand e L. Skipperud. «*Assessment of radionuclide and metal contamination in a thorium rich area in Norway*». *Journal of Environmental Monitoring*, **13**, pp. 1730-1738, 2011.
- [26] Tantalium-Niobium International Study Center (T.I.C.). «*Transporte de NORM. Una guía para el transporte de materias primas de niobio (Nb) y tantalio (Ta) que son materiales radioactivos naturales (NORM)*». Lasne, 2017.
- [27] J. Richir e S. Gobert. «*Trace Elements in Marine Environments: Occurrence, Threats and Monitoring with Special Focus on the Coastal Mediterranean*». *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, **6**, pp. 349-368, 2016.

- [28] O. Ravera, R. Cenci, G. M. Beone, M. Dantas e P. Lodigiani. «Trace element concentrations in freshwater mussels and macrophytes as related to those in their environment». *Journal of Limnology*, **62**, pp. 61-70, 2003.
- [29] R. Eisler. «Chapter 3 - Fishes». *Compendium of Trace Metals and Marine Biota. Volume 2: Vertebrates*, Ámsterdam:Elsevier, pp. 39-220, 2010.
- [30] R. Eisler. «Chapter 6 - Molluscs». *Compendium of Trace Metals and Marine Biota. Volume 1: Plants and Invertebrates*, Ámsterdam:Elsevier, pp. 143-397, 2010.
- [31] L. G. Peteiro, R. Filgueira e M. J. Fernández-Reiriz. «DIGITAL.CSIC. Anatomía funcional de moluscos bivalvos». <http://hdl.handle.net/10261/116192> (consultado o 1/06/2019), 2007.
- [32] M. A. García Fernández, J. Alonso Díaz, L. Loira Torres e M. J. Melgar Riol. «Contenido de mercurio en conservas de mejillones, berberechos y navajas comercializados en Galicia (España)». *Ciencia y Tecnología Alimentaria*, **5**, pp. 379-383, 2007.
- [33] L. Jing-Xi, Z. Li, S. Cheng-Jun, J. Feng-Hua, Y. Xiao-Fei, C. Jun-Hui, H. Bin e W. Xiao-Ru. «Study on Ecological and Chemical Properties of Rare Earth Elements in Tropical Marine Organisms». *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **44**, pp. 1539-1546, 2016.
- [34] L. Yang, X. Wang, H. Nie, L. Shao, G. Wang e Y. Liu. «Residual levels of rare earth elements in freshwater and marine fish and their health risk assessment from Shandong, China». *Marine Pollution Bulletin*, **107**, pp. 393-397, 2016.
- [35] M. Costas-Rodríguez, I. Lavilla e C. Bendicho. «Classification of cultivated mussels from Galicia (Northwest Spain) with European Protected Designation of Origin using trace element fingerprint and chemometric analysis». *Analytica Chimica Acta*, **664**, pp. 121-128, 2010.
- [36] M. Costas, I. Lavilla, S. Gil, F. Pena, I. de la Calle, N. Cabaleiro e C. Bendicho. «Evaluation of ultrasound-assisted extraction as sample pre-treatment for quantitative determination of rare earth elements in marine biological tissues by inductively coupled plasma-mass spectrometry». *Analytica Chimica Acta*, **679**, pp. 49-55, 2010.
- [37] T. Akagi e K. Edanami. «Sources of rare earth elements in shells and soft-tissues of bivalves from Tokyo Bay». *Marine Chemistry*, **194**, pp. 55-62, 2017.
- [38] D. Essumang. «Bioaccumulation of platinum group metals in dolphins, *Stenella sp.*, caught off Ghana». *African Journal of Aquatic Science*, **33**, pp. 255-259, 2008.
- [39] A. R. Barron e P. M. Raja. «Chemistry LibreTexts». [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/01%3A_Elemental_Analysis/01.6%3A_ICP-MS_for_Trace_Metal_Analysis](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/01%3A_Elemental_Analysis/01.6%3A_ICP-MS_for_Trace_Metal_Analysis) (consultado o 05/06/2019), 2019.
- [40] R. Thomas. *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners. Third Edition*, Florida:CRC Press, 2013.
- [41] B. Sures, F. Thielen, F. Baska, J. Messerschmidt e V. Bohlen. «The intestinal parasite *Pomphorhynchus laevis* as a sensitive accumulation indicator for the platinum group metals Pt, Pd, and Rh». *Environmental Research*, **98**, pp. 83-88, 2005.
- [42] N. Haus, S. Zimmermann, J. Wiegand e B. Sures. «Occurrence of platinum and additional traffic related heavy metals in sediments and biota». *Chemosphere*, **66**, pp. 619-629, 2007.

- [43] S. Zimmermann, F. Alt, J. Messerschmidt, A. Von Bohlen, H. Taraschewski e B. Sures. «*Biological availability of traffic-related platinum-group elements (palladium, platinum, and rhodium) and other metals to the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in water containing road dust*». *Environmental Toxicology and Chemistry*, **21**, pp. 2713-2718, 2002.
- [44] M. Abdou, J. Schäfer, A. Cobelo-García, P. Neira, J. Petit, D. Auger, J.-F. Chiffolleau e G. Blanc. «*Past and present platinum contamination of a major European fluvial–estuarine system: Insights from river sediments and estuarine oysters*». *Marine Chemistry*, **185**, pp. 104-110, 2016.
- [45] P. Neira, A. Cobelo-García, V. Besada, J. Santos-Echeandía e J. Bellas. «*Evidence of increased anthropogenic emissions of platinum: Time-series analysis of mussels (1991–2011) of an urban beach*». *Science of the Total Environment*, **514**, pp. 366-370, 2015.
- [46] M. Abdou, J. Schäfer, R. Hu, T. Gil-Díaz, C. Garnier, C. Brach-Papa, J.-F. Chiffolleau, S. Charmasson, F. Giner, L. Dutruch e G. Blanc. «*Platinum in sediments and mussels from the northwestern Mediterranean coast: temporal and spatial aspects*». *Chemosphere*, **215**, pp. 783-792, 2019.
- [47] M. Rose, M. Baxter, N. Brereton e C. Baskaran. «*Dietary exposure to metals and other elements in the 2006 UK Total Diet Study and some trends over the last 30 years*». *Food Additives and Contaminants*, **27**, pp. 1380-1404, 2010.
- [48] T. Guérin, R. Chekri, C. Vastel, V. Sirot, J.-L. Volatier, J.-C. Leblanc e L. Noël. «*Determination of 20 trace elements in fish and other seafood from the French market*». *Food Chemistry*, **127**, pp. 934-942, 2011.
- [49] S. Millour, L. Noël, R. Chekri, C. Vastel, A. Kadar, V. Sirot, J.-C. Leblanc e T. Guérin. «*Strontium, silver, tin, iron, tellurium, gallium, germanium, barium and vanadium levels in foodstuffs from the Second French Total Diet Study*». *Journal of Food Composition and Analysis*, **25**, pp. 108-129, 2012.
- [50] N. Phuc Cam Tu, N. Ngoc Ha, S. Haruta e I. Takeuchi. «*Trace element concentrations in barramundi (*Lates calcarifer*) collected along the coast of Vietnam*». *Marine Pollution Bulletin*, **85**, pp. 686-695, 2014.
- [51] N. Pourang, S. Tanabe, S. Rezvani e J. H. Dennis. «*Trace elements accumulation in edible tissues of five sturgeon species from the Caspian sea*». *Environmental Monitoring and Assessment*, **100**, pp. 89-108, 2005.
- [52] Z. Zeng, S. Chen, Y. Ma, X. Yin, X. Wang, S. Zhang, J. Zhang, X. Wu, Y. Li, D. Dong e N. Xiao. «*Chemical compositions of mussels and clams from the Tangyin and Yonaguni Knoll IV hydrothermal fields in the southwestern Okinawa Trough*». *Ore Geology Reviews*, **87**, pp. 172-191, 2017.
- [53] «*Calidad del agua. Aplicación de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Parte 2: Determinación de elementos seleccionados incluyendo isótopos de uranio*». Norma UNE-EN ISO 17294-2:2017.
- [54] L. Holmes e R. Pilvio. «*Determination of thorium in environmental and workplace materials by ICP-MS*». *Applied Radiation and Isotopes*, **53**, pp. 63-68, 2000.
- [55] T. Gil-Díaz, J. Schäfer, L. Dutruch, C. Bossy, F. Pougnet, M. Abdou, A. Lerat-Hardy, C. Pereto, H. Derriennic, N. Briant, T. Sireau, J. Knoer e G. Blanc. «*Tellurium behaviour in a major European*

fluvial–estuarine system (Gironde, France): fluxes, solid/liquid partitioning and bioaccumulation in wild oysters». *Environmental Chemistry*, 2019.

[56] X. Yang, D. Yin, H. Sun, X. Wang, L. Dai, Y. Chen e M. Cao. «*Distribution and bioavailability of rare earth elements in aquatic microcosm*». *Chemosphere*, **39**, pp. 2443-2450, 1999.

[57] Z. M. Migaszewski e A. Gałuszka. «*The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review*». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **45**, pp. 429-471, 2015.

[58] S. Taylor e S. McClennan. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, Oxford:Blackwell Scientific Editor, 1985.

[59] M. Bau, K. Schmidt, A. Pack, V. Bendel e D. Kraemer. «*The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe*». *Applied Geochemistry*, **90**, pp. 142-149, 2018.

[60] P. Bustamante e P. Miramand. «*P. Subcellular and body distributions of 17 trace elements in the variegated scallop *Chlamys varia* from the French coast of the Bay of Biscay*». *Science of the Total Environment*, **337**, pp. 59-73, 2005.

Anexo I. Resultados aplicación a muestras

Anexo I. Resultados aplicación a mostras

Táboa 15. Resultados das mostras para Pt, Rh, Ru e In (peso seco)

Mostra	Concentración (Media \pm Desviación estándar (ng/g en peso seco))			
	Pt	Rh	Ru	In
Reloxo 1	< LOQ	< LOD	44,11 \pm 3,48	< LOD
Reloxo 2	< LOQ	< LOD	28,40 \pm 0,65	< LOD
Mexillón 1	< LOQ	< LOD	4,19 \pm 0,24	< LOD
Mexillón 2	< LOQ	< LOD	5,19 \pm 0,62	< LOD
Mexillón 3	< LOQ	< LOD	3,69 \pm 0,14	< LOD
Ameixa 1	< LOQ	< LOD	2,64 \pm 0,27	< LOD
Ameixa 2	< LOQ	< LOD	7,89 \pm 0,32	< LOD
Navalla	< LOQ	< LOD	6,73 \pm 0,17	< LOD
Berberecho	< LOQ	< LOD	7,51 \pm 0,71	< LOD
Meiga	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD
Bertorella	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD
Xarda	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD
Lirio	< LOQ	< LOQ	2,49 \pm 0,14	< LOD
Pescada	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD

Táboa 16. Resultados das mostras para Ga, Ge, Nb e Te (peso seco)

Mostra	Concentración (Media \pm Desviación estándar (ng/g en peso seco))			
	Ga	Ge	Nb	Te
Reloxo 1	136,87 \pm 7,34	11,03 \pm 0,49	< LOQ	11,97 \pm 0,31
Reloxo 2	80,92 \pm 2,39	3,44 \pm 2,60 \cdot 10 ⁻³	< LOQ	7,51 \pm 0,16
Mexillón 1	78,33 \pm 8,02	< LOQ	7,47 \pm 1,26	< LOD
Mexillón 2	60,58 \pm 3,62	4,37 \pm 0,43	5,51 \pm 0,62	< LOQ
Mexillón 3	74,18 \pm 2,47	< LOD	18,39 \pm 0,86	< LOQ
Ameixa 1	91,63 \pm 7,25	5,76 \pm 0,96	6,32 \pm 0,78	9,88 \pm 1,48
Ameixa 2	101,64 \pm 2,66	11,90 \pm 1,95	4,72 \pm 0,50	11,51 \pm 0,56
Navalla	105,07 \pm 11,86	5,32 \pm 0,58	25,70 \pm 1,08	< LOQ
Berberecho	84,70 \pm 1,52	5,13 \pm 0,55	8,59 \pm 0,93	< LOQ
Meiga	52,53 \pm 0,85	< LOD	11,80 \pm 0,10	< LOD
Bertorella	54,00 \pm 0,58	< LOD	< LOQ	< LOD
Xarda	71,16 \pm 3,55	< LOD	9,66 \pm 1,55	< LOD
Lirio	70,08 \pm 4,42	< LOD	< LOD	< LOD
Pescada	61,51 \pm 5,58	< LOD	< LOQ	< LOD

Táboa 17. Resultados das mostras para Ta, Tl, U e Y (peso seco)

Mostras	Concentración (Media ± Desviación estándar (ng/g en peso seco))			
	Ta	Tl	U	Y
Reloxo 1	1,14 ± 0,16	4,93 ± 0,11	582,87 ± 19,17	197,85 ± 8,87
Reloxo 2	1,62 ± 0,13	5,87 ± 0,24	478,92 ± 5,37	108,03 ± 7,35
Mexillón 1	2,21 ± 0,11	6,62 ± 0,33	75,52 ± 4,79	45,21 ± 6,59
Mexillón 2	1,15 ± 0,14	9,65 ± 0,49	146,71 ± 3,79	49,36 ± 2,26
Mexillón 3	3,67 ± 1,87	6,42 ± 0,15	76,82 ± 7,68	44,50 ± 2,42
Ameixa 1	< LOQ	7,92 ± 1,01	172,20 ± 9,72	156,94 ± 8,59
Ameixa 2	< LOQ	3,23 ± 0,05	607,53 ± 3,13	735,31 ± 5,34
Navalla	1,70 ± 0,12	18,38 ± 1,54	133,26 ± 8,53	149,10 ± 23,02
Berberecho	1,10 ± 0,12	4,42 ± 0,49	298,87 ± 8,11	290,04 ± 12,38
Meiga	2,39 ± 0,25	0,23 ± 0,03	1,22 ± 0,05	< LOQ
Bertorella	0,92 ± 0,08	0,63 ± 0,08	1,18 ± 0,04	< LOQ
Xarda	2,38 ± 0,01	2,80 ± 0,12	8,07 ± 0,23	8,19 ± 0,12
Lirio	< LOQ	1,62 ± 0,23	6,43 ± 0,26	12,41 ± 1,47
Pescada	1,06 ± 0,19	0,55 ± 0,02	2,58 ± 0,19	7,35 ± 0,75

Táboa 18. Resultados das mostras para La, Ce, Pr e Nd (peso seco)

Mostra	Concentración (Media ± Desviación estándar (ng/g en peso seco))			
	La	Ce	Pr	Nd
Reloxo 1	418,52 ± 17,55	470,46 ± 17,97	53,73 ± 2,66	217,38 ± 15,66
Reloxo 2	401,56 ± 8,70	435,09 ± 4,48	50,42 ± 0,57	205,06 ± 7,38
Mexillón 1	112,13 ± 4,31	170,77 ± 9,94	21,68 ± 1,25	91,67 ± 5,31
Mexillón 2	140,01 ± 3,88	218,18 ± 19,14	25,57 ± 1,90	111,51 ± 7,20
Mexillón 3	86,04 ± 5,13	146,89 ± 11,50	17,60 ± 0,80	79,98 ± 2,49
Ameixa 1	374,42 ± 34,12	552,98 ± 62,96	64,84 ± 7,64	281,21 ± 35,04
Ameixa 2	1525,35 ± 24,48	1734,20 ± 45,90	216,24 ± 5,33	981,73 ± 15,81
Navalla	352,14 ± 41,36	555,26 ± 75,69	73,47 ± 9,20	321,76 ± 24,17
Berberecho	645,24 ± 17,27	1084,95 ± 31,64	101,87 ± 5,81	447,05 ± 21,80
Meiga	5,35 ± 0,85	10,13 ± 1,96	1,11 ± 0,44	< LOQ
Bertorella	5,25 ± 3,70	5,89 ± 0,29	< LOQ	< LOQ
Xarda	3,57 ± 0,15	4,04 ± 0,29	< LOQ	< LOQ
Lirio	5,82 ± 0,15	10,56 ± 1,48	1,37 ± 0,21	4,89 ± 0,32
Pescada	2,62 ± 0,25	5,15 ± 2,74	< LOQ	< LOQ

Táboa 19. Resultados das mostras para Sm, Eu, Gd, Tb e Dy (peso seco)

Mostra	Concentración (Media \pm Desviación estándar (ng/g en peso seco))				
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Reloxo 1	66,92 \pm 3,63	8,46 \pm 0,49	45,08 \pm 1,78	5,48 \pm 0,49	29,17 \pm 1,38
Reloxo 2	60,08 \pm 2,01	8,81 \pm 0,77	45,26 \pm 3,38	5,28 \pm 0,22	27,20 \pm 1,45
Mexillón 1	20,71 \pm 0,94	4,42 \pm 0,08	21,03 \pm 1,13	2,74 \pm 0,21	15,25 \pm 0,58
Mexillón 2	27,98 \pm 2,07	4,70 \pm 0,56	26,65 \pm 1,29	3,32 \pm 0,20	17,94 \pm 1,17
Mexillón 3	18,12 \pm 2,07	3,16 \pm 0,46	19,45 \pm 1,68	2,43 \pm 0,23	13,23 \pm 0,61
Ameixa 1	58,71 \pm 6,89	13,42 \pm 1,00	62,29 \pm 5,42	7,60 \pm 0,24	39,52 \pm 2,85
Ameixa 2	209,09 \pm 1,37	50,61 \pm 2,70	243,25 \pm 3,67	26,78 \pm 0,61	130,74 \pm 1,65
Navalla	75,41 \pm 5,01	15,21 \pm 1,44	71,97 \pm 7,60	11,00 \pm 3,46	49,50 \pm 3,88
Berberecho	99,51 \pm 5,31	16,60 \pm 0,43	113,21 \pm 3,72	13,16 \pm 0,42	61,07 \pm 0,91
Meiga	< LOQ	< LOQ	0,93 \pm 0,30	< LOQ	< LOQ
Bertorella	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Xarda	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Lirio	< LOQ	< LOQ	1,02 \pm 0,15	0,20 \pm 0,05	1,16 \pm 0,09
Pescada	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ

Táboa 20. Resultados das mostras para Ho, Er, Tm, Yb e Lu (peso seco)

Mostras	Concentración (Media \pm Desviación estándar (ng/g en peso seco))				
	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Reloxo 1	5,23 \pm 0,28	13,65 \pm 0,83	1,58 \pm 0,19	10,41 \pm 0,20	1,44 \pm 0,07
Reloxo 2	4,63 \pm 0,14	12,74 \pm 0,84	1,33 \pm 0,10	8,65 \pm 0,38	1,32 \pm 0,08
Mexillón 1	2,70 \pm 0,17	7,44 \pm 0,57	0,97 \pm 0,12	5,94 \pm 0,37	0,81 \pm 0,06
Mexillón 2	3,18 \pm 0,10	8,63 \pm 0,61	0,90 \pm 0,10	6,10 \pm 0,66	0,83 \pm 0,11
Mexillón 3	2,10 \pm 0,21	5,49 \pm 0,23	0,52 \pm 0,04	3,48 \pm 0,09	0,52 \pm 0,05
Ameixa 1	7,10 \pm 0,32	19,12 \pm 1,26	2,08 \pm 0,31	13,14 \pm 1,15	1,81 \pm 0,27
Ameixa 2	22,48 \pm 0,27	55,40 \pm 1,06	5,47 \pm 0,28	35,01 \pm 1,05	4,87 \pm 0,13
Navalla	8,11 \pm 0,91	23,16 \pm 3,34	2,80 \pm 0,49	19,56 \pm 0,93	2,64 \pm 0,36
Berberecho	9,46 \pm 0,38	22,19 \pm 0,28	2,28 \pm 0,18	13,14 \pm 0,88	1,59 \pm 0,07
Meiga	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Bertorella	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOD
Xarda	0,28 \pm 0,01	1,34 \pm 0,33	0,25 \pm 0,02	2,24 \pm 0,25	0,39 \pm 0,01
Lirio	< LOQ	2,00 \pm 0,21	0,32 \pm 0,06	2,51 \pm 0,16	0,63 \pm 0,05
Pescada	0,28 \pm 0,02	1,28 \pm 0,21	0,26 \pm 0,02	1,81 \pm 0,10	0,35 \pm 0,01

Anexo II. Índice de táboas e figuras

Anexo II. Índice de táboas e figuras

Índice de táboas

Táboa 1. Programa de limpeza das bombas de teflón.....	31
Táboa 2. Programa de dixestión das mostras.....	34
Táboa 3. Condicións instrumentais de medida no ICP-MS.....	37
Táboa 4. Correccións matemáticas aplicadas polo equipo.....	38
Táboa 5. Resultados obtidos na análise de TCEs no CRM mediante ICP-MS para os isótopos estudados (peso seco).....	40
Táboa 6. Isótopos e modos de medida seleccionados.....	43
Táboa 7. Rectas de calibrado e de adición.....	44
Táboa 8. LODs e LOQs instrumentais.....	46
Táboa 9. LODs e LOQs referidos a mostra (peso seco).....	46
Táboa 10. Estudo de repetibilidade referido a sinal.....	47
Táboa 11. Estudo da exactitude mediante a recuperación analítica.....	48
Táboa 12. Estudo da exactitude mediante a análise do CRM BCR®-668 (tecido de mexillón) (peso seco)	49
Táboa 13. Concentración total del REEs (Σ REEs), LREEs (Σ LREEs), HREEs (Σ HREEs) (ng/g peso seco) e relación LREEs/HREEs.....	56
Táboa 14. Concentración de TCEs en hepatopáncreas e resto de tecidos (ng/g peso seco).....	62
Táboa 15. Resultados das mostras para Pt, Rh, Ru e In (peso seco).....	74
Táboa 16. Resultados das mostras para Ga, Ge, Nb e Te (peso seco)	74
Táboa 17. Resultados das mostras para Ta, Tl, U e Y (peso seco).....	75
Táboa 18. Resultados das mostras para La, Ce, Pr e Nd (peso seco).....	75
Táboa 19. Resultados das mostras para Sm, Eu, Gd, Tb e Dy (peso seco).....	76
Táboa 20. Resultados das mostras para Ho, Er, Tm, Yb e Lu.....	76

Índice de figuras

Figura 1. TCEs estudados.....	17
Figura 2. Anatomía dun bivalvo [31].....	19
Figura 3. Compoñentes principais dun ICP-MS [39]	21
Figura 4. Muíño de bolas.....	33
Figura 5. Cilindros para mostra e bolas de circonio	33
Figura 6. Hepatopáncreas.....	34
Figura 7. Rectas de calibrado e adición para o ^{89}Y	45
Figura 8. Rectas de calibrado e adición para o ^{139}La	45
Figura 9. Concentración de Ru nas mostras (ng/g peso seco)	51
Figura 10. Concentración de Ga nas mostras (ng/g peso seco).....	52
Figura 11. Concentración de Ge nas mostras (ng/g peso seco)	52
Figura 12. Concentración de Nb nas mostras (ng/g peso seco).....	53
Figura 13. Concentración de Te nas mostras (ng/g peso seco).....	53
Figura 14. Concentración de Ta nas mostras (ng/g peso seco).....	54
Figura 15. Concentración de Tl nas mostras (ng/g peso seco).....	54
Figura 16. Concentración de U nas mostras (ng/g peso seco)	55
Figura 17. Concentración total de REEs nas mostras (ng/g peso seco)	57

<i>Figura 18. Concentración de LREEs e HREEs nos moluscos (ng/g peso seco).....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 19. Concentración de LREEs e HREEs nos pescados (ng/g peso seco).....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 20. Patrón REEs moluscos (normalizado con respecto á condrita).....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 21. Patrón REEs moluscos (normalizado con respecto a ES).....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 22. Patrón REEs pescados (normalizado con respecto á condrita).....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 23. Patrón REEs pescados (normalizado con respecto a ES).....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 24. % de Ga, Ge, Y, Nb e Ru.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 25. % de La, Ce, Pr, Nd e Eu.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 26. % de Sm, Gd, Tb, Dy, Ho e Er.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 27. % de Tm, Yb, Lu, Ta, Tl e U.....</i>	<i>63</i>