



Universitat de Barcelona
Facultat de Química
Departament de Química Analítica

Institut d'Investigacions Químiques i
Ambientals de Barcelona IIQAB-CSIC
Departament de Química Ambiental

Vigilància ambiental de metil *tert*- butil èter (MTBE), un additiu de la gasolina, en aigües i sòls

Mònica Rosell i Linares

Juliol 2006

5 CONCLUSIONS

Les principals conclusions a les que s'ha arribat al llarg de la present tesi doctoral es resumeixen a continuació:

1. S'ha aconseguit optimitzar un mètode totalment automatitzat de P&T-GC/MS per a l'anàlisi de MTBE, els seus principals compostos de degradació (TBA i TBF), així com altres additius de la gasolina (ETBE, TAME, DIPE i BTEX), i altres VOCs d'interès ambiental (TCE i DCPD) en matrius aquoses, sòlides i gasolines.
 - a. S'ha fet especial èmfasi en l'anàlisi dels productes de degradació del MTBE (TBA i TBF), que fins aleshores no havien estat fàcilment detectats ni amb prou sensibilitat degut a la seva elevada polaritat.
 - b. Aquest mètode és un dels primers mètodes que inclou la determinació de MTBE en sòls.
2. En tots els casos, s'han obtingut paràmetres de qualitat força acceptables: coeficients de regressió (R^2) de les rectes de calibratge que superen en la majoria dels casos el 0,99; LODs entre 0,001-0,1 $\mu\text{g/L}$ per aigües i entre 0,02-1,63 $\mu\text{g/kg}$ per sòls; bones recuperacions i variabilitats inferiors al 20%, per tant, es proposen aquests mètodes per a la detecció de traces dels additius de la gasolina en matrius ambientals d'acord amb els nivells guia trobats a la literatura.
3. Així mateix s'han desenvolupat protocols per a la presa, transport i emmagatzematge de mostres líquides i sòlides que minimitzen les pèrdues volàtils i eviten la biodegradació dels VOCs d'estudi. S'han demostrat majors requeriments per a la conservació de mostres sòlides que no pas les líquides:
 - a. Menor temperatura d'emmagatzematge (a 4 °C les aigües, mentre la congelació a <-7 °C és preferible pels sòls).
 - b. Menor temps d'emmagatzematge (fins a 14 dies les aigües, mentre es recomanen menys de 7 dies pels sòls).

- c. Preservació química (no es requereix, ni es recomana a les aigües per tal de poder detectar els compostos de degradació del MTBE, però es recomana preservació en medi bàsic (TPS) pels sòls biològicament actius envers la preservació àcida convencional).
4. S'han aplicat i validat els mètodes amb mostres reals de llocs contaminats d'arreu d'Europa (Península Ibèrica, Àustria, Alemanya, Bèlgica i Polònia) i de diferents compartiments ambientals (aigua de pluja, superficial, de mar, residual, subterrània, sòls superficials i profunds). En tots els casos, s'han estudiat les possibles fonts de contaminació (puntuals o difuses) i s'han plantejat hipòtesis sobre la difusió, degradació i transport ambiental dels compostos a les zones d'estudi.
 - a. S'han identificat els punts on les aigües subterrànies presenten major contaminació (*hot spots*) propers a fonts de contaminació puntual de gasolina a Catalunya, Düsseldorf i Dresden. S'han detectat concentracions de MTBE que superen els valors guia de gust i olor de l'USEPA (20 – 40 µg/L) i de toxicitat suggerit per Dinamarca (350 µg/L).
 - b. S'ha corroborat la ubiqüitat del MTBE en els diferents compartiments ambientals, en la majoria dels casos a concentracions superiors a les trobades pels additius aromàtics (BTEX). Això confirma la seva major mobilitat i persistència al medi ambient, podent ser emprat com a millor indicador/rastrejador de contaminació per gasolina a les aigües.
 - c. S'han identificat els principals compostos de degradació del MTBE i el ETBE (TBA i TBF) en les aigües d'estudi, normalment en aquells punts on la concentració de MTBE era més elevada. Aquests estudis han estat pioners en la detecció d'aquests compostos (especialment al sud i est d'Europa on no hi existia cap informació prèvia).
 - d. S'ha posat de manifest la importància de la planificació de les campanyes de presa de mostres pel seguiment i el control de les plomes

de contaminació, així com la utilització tant de pous convencionals com multinivell. L'estudi de vigilància ambiental portat a terme a Düsseldorf durant 2 anys ha permès observar comportaments similars del MTBE i el TBA, tant en el moviment horitzontal, com en el perfil vertical de les plomes de contaminació estudiades. Ambdós compostos s'han considerat persistents a les aigües, no podent-se demostrar en cap cas, que la presència del TBA fos deguda a la biodegradació del MTBE.

5. S'han realitzat estudis de degradació aeròbica de MTBE i ETBE amb diferents soques bacterianes.
 - a. S'ha provat que la biodegradació d'aquests additius oxigenats a partir de cultius purs és possible en períodes de temps factibles (de 5 a 20 dies) en les condicions d'incubació estudiades. Mentre que en cultius mixtes, els períodes d'activació dels microorganismes augmentaven considerablement (en alguns casos fins a 300 dies).
 - b. S'han obtingut diferents factors de fraccionament isotòpic pel carboni i l'hidrogen per les diferents bactèries estudiades. Amb una d'aquestes soques, la R8, els resultats van ser semblants als trobats anteriorment en altres estudis (soca PM1). En canvi, la L108, mostrava valors de fraccionament molt inferiors que posen en dubte la possibilitat d'un únic mecanisme de degradació metabòlica en condicions d'aerobiosis (com s'havia cregut fins ara).
 - c. Aquestes discrepàncies dificulten la quantificació dels processos de biodegradació *in situ* dels compostos d'estudi si no es realitzen altre tipus de mesures que permetin l'elecció del factor de fraccionament isotòpic adient a les condicions en el camp.

Conclusions
