



**UNIVERSITAT
JAUME I**

**INVESTIGACIÓN SOBRE CONTAMINANTES
ORGÁNICOS EN LAS AGUAS DE LIXIVIADO DE
RESIDUOS URBANOS DE LA PLANTA DE
COMPOSTAJE DE ONDA**

Convenio de colaboración RECIPLASA-UJI

Informe Final

Marzo, 2008

Dr. Félix Hernández Hernández

Dra. Elena Pitarch Arquimbau

INDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. METODOLOGÍA ANALÍTICA
 - 2.1. Método 1 (GC-MS/MS)
 - 2.1.1. *Desarrollo del método cromatográfico*
 - 2.1.2. *Desarrollo del método de extracción*
 - 2.2. Método 2 (UPLC-MS/MS)
 - 2.2.1. *Desarrollo del método cromatográfico*
 - 2.2.2. *Desarrollo del procedimiento de análisis*
3. ANÁLISIS DE MUESTRAS
4. CONCLUSIONES
5. REFERENCIAS

1. INTRODUCCIÓN

En este Informe Final se resumen los resultados de los trabajos llevados a cabo (desde enero de 2007 hasta febrero de 2008) en el marco del convenio de investigación suscrito entre RECIPLASA y la Universitat Jaume I para la realización del proyecto "Investigación de contaminantes orgánicos en las aguas de lixiviado de residuos urbanos de la planta de compostaje de Onda".

La metodología analítica general utilizada en este proyecto incluye la aplicación de dos métodos de análisis complementarios basados en técnicas híbridas cromatografía/espectrometría de masas en tandem (MS/MS), con los que se aborda la determinación de un gran número de contaminantes orgánicos prioritarios en aguas.

En concreto, el método multiresidual GC-MS/MS permite la determinación de unos 60 compuestos no volátiles o semi-volátiles pertenecientes a diferentes familias químicas, tales como hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), octil/nonil fenoles, bifenilos policlorados (PCBs), insecticidas organoclorados (OCs) y organofosforados (OPs), herbicidas triazinas y dinitroanilinas, haloéteres y clorobencenos. Por otra parte, el procedimiento basado en UPLC-MS/MS permite la determinación adicional de aproximadamente 40 analitos de mayor polaridad, en su mayoría plaguicidas, en muestras de agua.

En los apartados siguientes de este informe se resume la metodología analítica y los resultados obtenidos en el análisis de un total de 19 muestras de agua procedentes de la planta de RECIPLASA, de las cuales 10 corresponden a muestras de agua ya depurada, y otras 9 al agua bruta de lixiviado, antes de someterse al proceso de depuración.

2. METODOLOGÍA ANALÍTICA

La metodología analítica aplicada en este proyecto se basa en la combinación de dos técnicas avanzadas, que son complementarias, en concreto la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida (LC), ambas acopladas a espectrometría de masas en tándem (MS/MS) con analizadores de triple cuadrupolo (QqQ). Dado el gran potencial analítico de estas técnicas, se puede abarcar la determinación de un elevado número de contaminantes orgánicos con un amplio rango de polaridades (Pitarch (a y b) *et al.*, 2007). De hecho, los controles realizados en las aguas han permitido detectar, confirmar y cuantificar, en su caso, alrededor de 100 contaminantes de diversa procedencia y naturaleza química. El uso de MS/MS mediante analizadores QqQ permite seleccionar adecuadamente los iones precursores e iones producto reduciendo el ruido químico de los cromatogramas. Además, los sistemas de masas basados en QqQ ofrecen la posibilidad de trabajar en SRM (*Selected Reaction Monitoring*), una de las aproximaciones analíticas más selectivas y sensibles para la cuantificación y confirmación, especialmente en el análisis de compuestos a nivel de traza.

2.1. Método 1 (GC-MS/MS)

El procedimiento multi-residual utilizado para la determinación de los compuestos seleccionados mediante GC-MS/MS está basado en la metodología analítica desarrollada en el IUPA para la determinación de contaminantes orgánicos prioritarios en aguas (Pitarch (c) *et al.*, 2007). La mayoría de los contaminantes seleccionados se consideran relevantes en el campo de la política de aguas de la Unión Europea, y de hecho, están incluidos en el Anexo X de la Directiva 2000/60/EC.

2.1.1. Desarrollo del método cromatográfico

La determinación de los contaminantes orgánicos seleccionados (ver **Tabla 1**) mediante GC se ha llevado a cabo utilizando un espectrómetro de masas en tándem con analizador de triple cuadrupolo (Quattro Micro GC, Waters) en modo de ionización por impacto electrónico.

El método desarrollado en modo SRM (ver **Tabla 1**) permite la cuantificación y confirmación simultánea de los compuestos seleccionados con una excelente sensibilidad, adquiriéndose dos transiciones por compuesto, una para la cuantificación (Q) y otra para la confirmación (q).

Tabla 1. Condiciones cromatográficas del método GC-MS/MS para los compuestos orgánicos seleccionados (en *itálica* se muestran los compuestos incluidos en el Anexo X de la Directiva 2000/60/EC)

| Ventana (min) | Compuesto | Ión precursor (m/z) | Ión producto (m/z) | Energía colisión (eV) | Q/q |
|---------------|---|---------------------|--------------------|-----------------------|-----|
| 3.0-5.5 | <i>Naphthalene</i> | 128 | 102 | 30 | Q |
| | | 128 | 77 | 30 | q |
| 5.5-6.7 | <i>Acenaphthylene</i> | 152 | 150 | 20 | Q |
| | | 152 | 126 | 30 | q |
| 6.6-6.9 | <i>Acenaphthene</i> | 154 | 152 | 30 | Q |
| | | 154 | 126 | 35 | q |
| 6.9-7.3 | <i>Pentachlorobenzene</i> | 248 | 142 | 30 | Q |
| | | 250 | 142 | 30 | q |
| 7.3-8.0 | <i>Fluorene</i> | 166 | 164 | 30 | Q |
| | | 165 | 115 | 35 | q |
| | <i>4-t-Octylphenol</i> | 135 | 107 | 10 | Q |
| | | 135 | 77 | 20 | q |
| 8.0-8.9 | <i>Trifluraline</i> | 306 | 264 | 10 | Q |
| | | 264 | 160 | 20 | q |
| 8.8-9.2 | <i>HCB-¹³C₆</i> <i>HCB</i> | 292 | 257 | 20 | — |
| | | 284 | 248 | 20 | Q |
| | | 284 | 214 | 20 | q |
| 9.3-9.5 | <i>Atrazine</i> | 200 | 122 | 10 | Q |
| | | 200 | 132 | 10 | q |
| 9.4-9.8 | <i>4-n-Octylphenol</i> | 107 | 77 | 20 | Q |
| | | 206 | 107 | 20 | q |
| | <i>Lindane-D₆</i> <i>Lindane</i> | 224 | 150 | 10 | — |
| | | 219 | 183 | 10 | Q |
| | | 217 | 181 | 10 | q |
| 9.7-10.6 | <i>Terbutylazine-D₆</i> <i>Phenanthrene</i> | 234 | 178 | 10 | — |
| | | 178 | 152 | 20 | Q |
| | <i>Anthracene</i> | 178 | 176 | 35 | q |
| | | 178 | 152 | 20 | Q |
| 10.6-11.2 | <i>Endosulfan ether</i> | 239 | 204 | 10 | Q |
| | | 272 | 237 | 10 | q |
| 10.9-11.7 | <i>4-n-Nonylphenol</i> | 107 | 77 | 20 | Q |
| | | 220 | 107 | 10 | q |
| | <i>PCB 28</i> | 256 | 186 | 20 | Q |
| | | 258 | 186 | 20 | q |
| 11.7-12.2 | <i>Heptachlor</i> | 272 | 237 | 10 | Q |
| | | 274 | 239 | 10 | q |
| | <i>Alachlor</i> | 188 | 160 | 10 | Q |
| | | 188 | 131 | 20 | q |
| 12.2-12.8 | <i>PCB 52</i> | 290 | 220 | 20 | Q |
| | | 290 | 255 | 10 | q |
| 12.8-13.3 | <i>Aldrin</i> | 261 | 191 | 30 | Q |
| | | 263 | 193 | 20 | q |
| | <i>Chlorpyrifos</i> | 199 | 171 | 10 | Q |
| | | 316 | 260 | 10 | q |

Tabla 1 (cont.). Condiciones cromatográficas del método GC-MS/MS para los compuestos orgánicos seleccionados (en *itálica* se muestran los compuestos incluidos en el Anexo X de la Directiva 2000/60/EC)

| Ventana (min) | Compuesto | Ión precursor (m/z) | Ión producto (m/z) | Energía colisión (eV) | Q/q |
|---------------|--------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----|
| 13.8-14.5 | Isodrin | 193 | 157 | 20 | Q |
| | | 195 | 123 | 30 | q |
| 14.5-15.1 | Heptachlor epoxide B | 355 | 265 | 20 | Q |
| | | 355 | 261 | 10 | q |
| | <i>Fluoranthene</i> | 202 | 200 | 30 | Q |
| | | 202 | 152 | 20 | q |
| | Heptachlor epoxide A | 183 | 119 | 10 | Q |
| | | 185 | 157 | 20 | q |
| 15.1-15.9 | <i>Chlorfenvinphos</i> | 267 | 159 | 20 | Q |
| | | 323 | 267 | 10 | q |
| 15.7-16.8 | <i>Pyrene</i> | 202 | 200 | 35 | Q |
| | | 202 | 150 | 45 | q |
| | PCB 101 | 326 | 256 | 20 | Q |
| | | 324 | 254 | 20 | q |
| | <i>α-Endosulfan</i> | 239 | 204 | 20 | Q |
| | | 272 | 237 | 10 | q |
| 16.6-18.0 | Dieldrin | 263 | 193 | 30 | Q |
| | | 261 | 191 | 20 | q |
| | <i>p,p'-DDE-D₈</i> | 324 | 254 | 20 | — |
| | <i>p,p'-DDE</i> | 316 | 246 | 20 | Q |
| | 318 | 246 | 20 | q | |
| 18.0-19.2 | <i>β-Endosulfan</i> | 241 | 170 | 20 | Q |
| | | 193 | 123 | 30 | q |
| | PCB 118 | 326 | 256 | 20 | Q |
| | | 326 | 254 | 20 | q |
| | BDE 28 | 248 | 139 | 15 | Q |
| | | 406 | 246 | 15 | q |
| 19.1-20.4 | <i>p,p'-DDD</i> | 235 | 165 | 20 | Q |
| | | 237 | 165 | 20 | q |
| | PCB 153 | 360 | 290 | 20 | Q |
| | | 358 | 288 | 20 | q |
| 20.4-22.0 | Endosulfan sulphate | 272 | 237 | 20 | Q |
| | | 274 | 239 | 10 | q |
| | <i>p,p'-DDT</i> | 235 | 165 | 30 | Q |
| | | 237 | 165 | 10 | q |
| | PCB 138 | 360 | 290 | 20 | Q |
| | | 358 | 288 | 20 | q |
| 22.0-24.4 | B(a)Anthracene-D ₁₂ | 240 | 236 | 30 | — |
| | | 228 | 226 | 20 | Q |
| | <i>B(a)Anthracene</i> | 228 | 224 | 55 | q |
| | <i>Chrysene</i> | 228 | 226 | 20 | Q |
| | | 228 | 224 | 55 | q |
| | BDE 71 | 486 | 326 | 15 | Q |
| 326 | | 219 | 20 | q | |

Tabla 1 (cont.). Condiciones cromatográficas del método GC-MS/MS para los compuestos orgánicos seleccionados (en *itálica* se muestran los compuestos incluidos en el Anexo X de la Directiva 2000/60/EC)

| Ventana (min) | Compuesto | Ión precursor (m/z) | Ión producto (m/z) | Energía colisión (eV) | Q/q |
|---------------|-------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----|
| 24.1-25.2 | Metoxychlor | 227 | 169 | 30 | Q |
| | | 227 | 141 | 20 | q |
| | PCB 180 | 394 | 324 | 20 | Q |
| | | 392 | 322 | 30 | q |
| | BDE 47 | 486 | 326 | 15 | Q |
| 326 | | 219 | 20 | q | |
| 25.2-27.0 | BDE 66 | 486 | 326 | 15 | Q |
| | | 326 | 219 | 20 | q |
| | Mirex | 272 | 237 | 10 | Q |
| | | 274 | 239 | 10 | q |
| 27.0-31.5 | <i>BDE 100</i> | 566 | 406 | 25 | Q |
| | | 406 | 297 | 15 | q |
| | <i>B(b)Fluoranthene</i> | 252 | 250 | 35 | Q |
| | | 250 | 248 | 35 | q |
| | <i>B(k)Fluoranthene</i> | 252 | 250 | 35 | Q |
| | | 250 | 248 | 35 | q |
| | <i>BDE 99</i> | 566 | 406 | 25 | Q |
| 406 | | 297 | 15 | q | |
| 31.5-33.0 | <i>B(a)Pyrene</i> | 252 | 250 | 35 | Q |
| | | 250 | 248 | 30 | q |
| 32.8-37.0 | BDE 85 | 566 | 406 | 25 | Q |
| | | 406 | 297 | 15 | q |
| | BDE 154 | 644 | 484 | 10 | Q |
| | | 484 | 217 | 50 | q |
| | BDE 153 | 644 | 484 | 10 | Q |
| 484 | | 324 | 30 | q | |
| 37.0-44.0 | <i>Indeno(1,2,3,cd)Pyrene</i> | 276 | 274 | 40 | Q |
| | | 276 | 272 | 60 | q |
| | <i>Dibenzo(a,h)Anthracene</i> | 278 | 276 | 30 | Q |
| | | 278 | 274 | 50 | q |
| | BDE 138 | 644 | 484 | 10 | Q |
| | | 484 | 324 | 30 | q |
| | <i>B(g,h,i)Perylene</i> | 276 | 274 | 30 | Q |
| | | 274 | 272 | 30 | q |

2.1.2. Desarrollo del método de extracción

El procedimiento utilizado para los 60 contaminantes orgánicos en las aguas de lixiviado (tanto brutas como depuradas) procedentes de residuos urbanos consiste en una extracción en fase sólida (SPE) con cartuchos C₁₈ (500 mg). En el caso de las aguas brutas, previamente a la etapa de extracción, la muestra se diluye 50 veces con agua HPLC debido a su alta carga orgánica. La **Figura 1** muestra el esquema del procedimiento de extracción aplicado

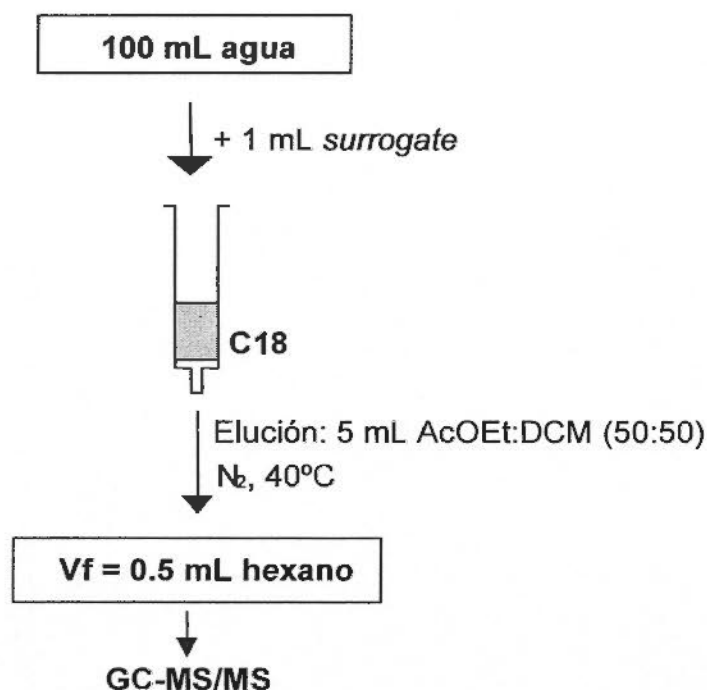


Figura 1. Procedimiento GC-MS/MS recomendado

El método ha sido validado en términos de exactitud y precisión, obteniéndose resultados satisfactorios para la mayoría de los compuestos estudiados. También se ha estimado el límite de cuantificación (LOQ), obteniéndose un valor de 0.025 µg/L para la mayoría de los compuestos, con algunas excepciones, como *heptachlor epoxide A y B*, *α- y β-endosulfan* y *naphthalene*, para los que el LOQ se estableció en 0.25 µg/L. Para el grupo de difeniléterbromados (PBDEs) el LOQ fue también de 0.25 µg/L. En el caso del análisis de muestras de aguas brutas, al estar diluidas 50 veces, los valores LOQ se deben multiplicar por 50. Estos valores son satisfactorios teniendo en cuenta los niveles de concentración que pueden estar presentes en las muestras objeto de análisis.

Como patrones para el control de calidad del procedimiento (*surrogates*) se han utilizado compuestos marcados isotópicamente (*HCB-¹³C₆*, *lindane-D₆*, *terbutylazine-D₆*, *p,p'-DDE-D₈* y *b(a)anthracene-D₁₂*), los cuales se han añadido a cada una de las muestras analizadas en la etapa inicial del proceso, es decir, antes de la extracción por SPE. Con ello, se persigue corregir los posibles errores que pudieran ocurrir a lo largo de la etapa de tratamiento de muestra, así como posibles variaciones en las señales del instrumento utilizado.

2.2. Método 2 (UPLC-MS/MS)

El procedimiento multi-residual utilizado para la determinación de los compuestos seleccionados mediante UPLC-MS/MS está basado en una poderosa e innovadora técnica cromatográfica que introduce una elevada resolución y sensibilidad, y menores tiempos de análisis. UPLC se presenta actualmente como una herramienta ideal para el análisis multi-residual de contaminantes orgánicos en muestras medioambientales. Sin embargo, para acoplar la técnica UPLC con espectrometría de masas es necesario trabajar con analizadores de triple cuadrupolo de rápida adquisición (TQD T^M), los cuales permiten reducir los *dwell times* y aumentar el número de transiciones SRM adquiridas sin pérdida de sensibilidad.

2.2.1. Desarrollo del método cromatográfico

En primer lugar, se ha llevado a cabo la infusión directa de los compuestos seleccionados (ver **Tabla 2**) para obtener la información necesaria que permita seleccionar los iones precursores y los iones producto. El espectrómetro de masas utilizado ha sido un TQD T^M (Micromass, Manchester, UK).

La **Tabla 2** muestra las características del método cromatográfico, el cual presenta la ventaja de incluir tres transiciones para cada analito, a excepción de MCPA con dos transiciones. La primera de ellas se ha utilizado para la cuantificación (Q) y las otras dos con fines de confirmación (q1 y q2). De este modo, la confirmación de la identidad del compuesto detectado es extremadamente fiable y segura. El método desarrollado en modo SRM ha permitido la cuantificación y confirmación simultánea de los compuestos seleccionados con una excelente sensibilidad.

Tabla 2. Condiciones cromatográficas del método UPLC-MS/MS. Se muestran las transiciones de cuantificación^a, la primera de confirmación^b y la segunda de confirmación^c, así como sus respectivos valores de cono y energía de colisión

| Compuestos | Polaridad | Transición cuantificación (Q) ^a | Cono ^a (V) | Energía colisión ^a (eV) | Transición confirmación (q ₁) ^b | Energía colisión ^b (eV) | Transición confirmación (q ₂) ^c | Energía colisión ^c (eV) |
|-----------------|-----------|--|-----------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|
| Acetamiprid | ES+ | 223.2 > 126.1 | 45 | 20 | 223.2 > 55.7 | 15 | 223.2 > 89.9 | 25 |
| Alachlor | ES+ | 270.2 > 238.2 | 30 | 10 | 272.2 > 240.2 | 10 | 270.2 > 162.2 | 20 |
| Atrazine | ES+ | 216.3 > 174.3 | 45 | 20 | 218.3 > 176.3 | 20 | 216.3 > 96.0 | 25 |
| Azinphos-methyl | ES+ | 318.1 > 160.1 | 25/45* | 10 | 318.1 > 160.1 | 10 | 160.1 > 132.1 | 5 |
| Azoxystrobin | ES+ | 404.2 > 372.2 | 35 | 15 | 404.2 > 344.3 | 25 | 404.2 > 329.2 | 30 |
| Bentazone | ES- | 239.0 > 132.0 | 50 | 30 | 239.0 > 197.0 | 20 | 239.0 > 175.0 | 20 |
| Bromacil | ES- | 259.0 > 203.0 | 45 | 20 | 261.0 > 205.0 | 20 | 259.0 > 79.0 | 30 |
| Buprofezin | ES+ | 306.1 > 201.1 | 35/40* | 10 | 306.1 > 116.1 | 15 | 201.1 > 116.1 | 10 |
| Carbaryl | ES+ | 202.2 > 145.2 | 30 | 10 | 202.2 > 127.2 | 30 | 202.2 > 127.2 | 25 |
| Carbendazim | ES+ | 192.0 > 160.0 | 40 | 20 | 192.0 > 132.0 | 30 | 192.0 > 105.0 | 35 |
| Carbofuran | ES+ | 222.2 > 165.2 | 40 | 10 | 222.3 > 123.1 | 20 | 222.3 > 54.7 | 25 |
| Cyprodinil | ES+ | 226.2 > 93.1 | 45 | 35 | 226.2 > 77.0 | 45 | 226.2 > 108.1 | 25 |
| Dimethoate | ES+ | 230.0 > 199.0 | 40 | 10 | 230.0 > 125.0 | 20 | 230.0 > 171.0 | 15 |
| Diuron | ES+ | 232.9 > 72.1 | 45 | 15 | 232.9 > 46.1 | 15 | 232.9 > 160.1 | 25 |
| Fenarimol | ES+ | 331.2 > 81.0 | 35 | 30 | 333.2 > 81.0 | 30 | 333.2 > 139.0 | 40 |
| Hexythiazox | ES+ | 353.3 > 168.3 | 35 | 25 | 353.3 > 228.3 | 15 | 355.3 > 230.3 | 15 |
| Imazalil | ES+ | 297.1 > 159.1 | 40 | 25 | 297.1 > 41.0 | 25 | 299.1 > 41.1 | 20 |
| Imidacloprid | ES+ | 256.3 > 175.2 | 45 | 15 | 256.3 > 209.2 | 15 | 258.3 > 211.2 | 15 |
| Isoproturon | ES+ | 207.3 > 71.8 | 45 | 15 | 207.3 > 45.6 | 15 | 207.3 > 165.3 | 15 |
| Malathion | ES+ | 331.1 > 127.1 | 30 | 15 | 331.1 > 99.1 | 25 | 331.1 > 285.1 | 10 |

* El primer valor de cono corresponde a la transición de cuantificación y a la primera de confirmación, mientras que el segundo valor corresponde a la segunda transición de confirmación

Tabla 2 (cont.). Condiciones cromatográficas del método UPLC-MS/MS. Se muestran las transiciones de cuantificación^a, la primera de confirmación^b y la segunda de confirmación^c, así como sus respectivos valores de cono y energía de colisión

| Compuestos | Polaridad | Transición cuantificación (Q) ^a | Cono ^a (V) | Energía colisión ^a (eV) | Transición confirmación (q ₁) ^b | Energía colisión ^b (eV) | Transición confirmación (q ₂) ^c | Energía colisión ^c (eV) |
|-------------------|-----------|--|-----------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|
| MCPA | ES- | 199.0 > 141.0 | 40 | 10 | 201.0 > 143.0 | 10 | — | — |
| Metalaxyl | ES+ | 280.3 > 220.2 | 30 | 15 | 280.3 > 192.2 | 20 | 280.3 > 45.0 | 30 |
| Methidation | ES+ | 302.9 > 85.1 | 35 | 25 | 302.9 > 145.1 | 10 | 302.9 > 58.1 | 35 |
| Methiocarb | ES+ | 226.3 > 169.1 | 30 | 10 | 226.3 > 121.0 | 20 | 226.3 > 92.9 | 25 |
| Metolachlor | ES+ | 284.2 > 252.2 | 25 | 15 | 286.2 > 254.2 | 15 | 284.2 > 176.2 | 25 |
| Methomyf | ES+ | 163.3 > 87.8 | 25 | 10 | 163.3 > 105.8 | 10 | 163.3 > 121.9 | 5 |
| Pirimicarb | ES+ | 239.2 > 72.0 | 35 | 20 | 239.2 > 182.2 | 15 | 239.2 > 85.1 | 30 |
| Pirimiphos-methyl | ES+ | 306.1 > 108.1 | 45 | 30 | 306.2 > 67.1 | 35 | 306.1 > 164.1 | 20 |
| Propanil | ES+ | 218.0 > 162.0 | 45 | 15 | 218.0 > 127.0 | 25 | 218.0 > 57.1 | 20 |
| Pyridaphenthion | ES+ | 341.2 > 189.2 | 45 | 25 | 341.2 > 92.0 | 40 | 341.2 > 205.1 | 25 |
| Pyriproxyfen | ES+ | 322.2 > 95.9 | 35 | 15 | 322.2 > 185.2 | 25 | 322.2 > 134.2 | 25 |
| Simazine | ES+ | 202.1 > 132.1 | 45 | 20 | 202.1 > 124.1 | 45 | 202.1 > 124.1 | 20 |
| Terbutylazine | ES+ | 230.1 > 174.1 | 45 | 15 | 232.1 > 176.1 | 15 | 230.1 > 96.1 | 30 |
| Terbacil | ES- | 215.2 > 159.1 | 40/55* | 15 | 217.2 > 161.1 | 15 | 159.1 > 42.0 | 15 |
| Terbumeton | ES+ | 226.1 > 170.1 | 45 | 20 | 226.1 > 114.1 | 25 | 226.1 > 142.1 | 20 |
| Terbutryn | ES+ | 242.1 > 186.1 | 45 | 20 | 242.1 > 71.1 | 35 | 242.1 > 91.1 | 25 |
| Thiabendazole | ES+ | 202.2 > 175.2 | 55 | 25 | 202.2 > 131.2 | 30 | 202.2 > 64.7 | 35 |
| Thiobencarb | ES+ | 258.2 > 125.1 | 30 | 20 | 258.2 > 100.1 | 15 | 258.2 > 89.1 | 35 |
| Triadimenol | ES+ | 296.2 > 70.1 | 20 | 10 | 296.2 > 99.1 | 15 | 298.2 > 70.1 | 10 |

* El primer valor de cono corresponde a la transición de cuantificación y a la primera de confirmación, mientras que el segundo valor corresponde a la segunda transición de confirmación

2.2.2. Desarrollo del procedimiento de análisis

El procedimiento basado en UPLC-MS/MS para la determinación de los 39 contaminantes orgánicos en las aguas de lixiviado (tanto brutas como depuradas) procedentes de residuos urbanos ha requerido un paso previo de concentración *off-line* basado en una extracción en fase sólida (SPE) con cartuchos OASIS HLB (200 mg). En el caso de las aguas brutas, previamente a la etapa de extracción, la muestra se ha diluido 50 veces con agua HPLC debido a su alta carga orgánica. La **Figura 2** muestra el esquema del procedimiento de extracción aplicado.

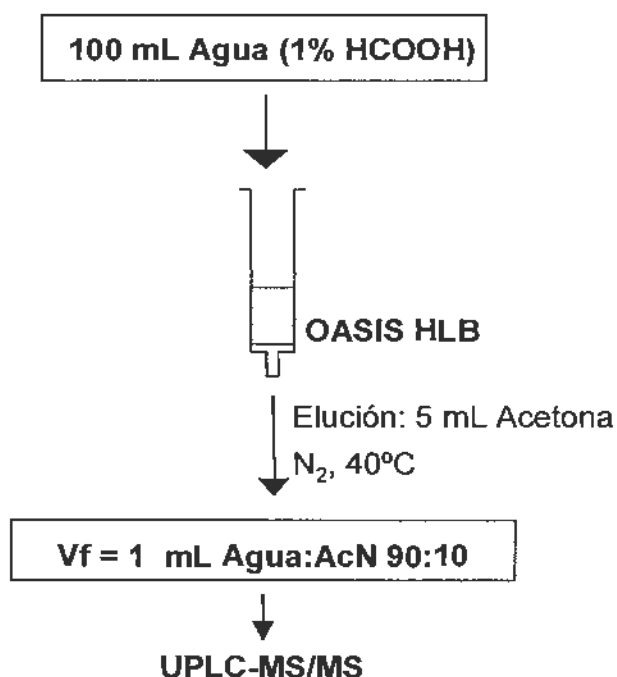


Figura 2. Procedimiento UPLC-MS/MS recomendado

El método ha sido validado en términos de exactitud y precisión, obteniéndose resultados satisfactorios para la mayoría de los compuestos estudiados. También se ha obtenido el límite de cuantificación (LOQ), estimándose un valor de 0.025 µg/L para todos los compuestos investigados. En el caso de las aguas brutas, al estar diluidas 50 veces, el valor de LOQ debe ser multiplicado por 50, resultando ser de 1.25 µg/L.

3. ANÁLISIS DE MUESTRAS

Un total de 19 muestras (Tabla 3) han sido recogidas y remitidas al laboratorio durante el periodo marzo 2007 – febrero 2008 por personal especializado de una empresa acreditada para la realización de estudios ambientales (durante el mes de agosto no hubo recogida de muestras). 10 de estas muestras correspondieron a agua depurada tomada directamente a la salida de la depuradora, y las 9 restantes fueron agua de lixiviado bruta, no depurada. Tal como se ha indicado en la sección anterior, en el caso de las aguas brutas de lixiviado (sin depurar), previamente a la aplicación del método, la muestra se diluye 50 veces con agua HPLC debido a su alto contenido en materia orgánica.

Tabla 3. Muestras de agua de la planta de compostaje RECIPLASA, recogidas y analizadas a lo largo del presente estudio

| Referencia muestra | Día recepción | Procedencia |
|--------------------|---------------|--------------------|
| D070326 | 26/03/2007 | Depurada |
| D070425 | 25/04/2007 | Depurada |
| L070425 | 25/04/2007 | Bruta, no depurada |
| D070525 | 25/05/2007 | Depurada |
| L070525 | 25/05/2007 | Bruta, no depurada |
| D070627 | 27/06/2007 | Depurada |
| L070627 | 27/06/2007 | Bruta, no depurada |
| D070730 | 30/07/2007 | Depurada |
| L070730 | 30/07/2007 | Bruta, no depurada |
| D071005 | 05/10/2007 | Depurada |
| L071005 | 05/10/2007 | Bruta, no depurada |
| D071029 | 29/10/2007 | Depurada |
| L071029 | 29/10/2007 | Bruta, no depurada |
| D071202 | 02/12/2007 | Depurada |
| L071202 | 02/12/2007 | Bruta, no depurada |
| D080104 | 04/01/2008 | Depurada |
| L080104 | 04/01/2008 | Bruta, no depurada |
| D080201 | 01/02/2008 | Depurada |
| L080201 | 01/02/2008 | Bruta, no depurada |

3.1. Resultados obtenidos mediante GC-MS/MS (Método 1)

El procedimiento multi-residual GC-MS/MS se ha aplicado al análisis de las 19 muestras de aguas de la planta de compostaje RECIPLASA con el fin de determinar los 60 compuestos seleccionados

Los resultados obtenidos en los análisis de las muestras de agua depurada y bruta mediante el Método 1 (GC-MS/MS) se muestran en la **Tabla 4**.

Los positivos detectados han podido ser cuantificados únicamente cuando se han encontrado en concentraciones superiores al LOQ, es decir, superiores a 0.025 µg/L para aguas depuradas (>0.25 µg/L, para *heptachlor epoxide A y B*, α - y β -*endosulfan*, *naphthalene* y *PBDEs*), o superiores a 1.25 µg/L en aguas brutas de lixiviado (>12.5 µg/L, para *heptachlor epoxide A y B*, α - y β -*endosulfan*, *naphthalene* y *PBDEs*). En los casos en que se ha detectado el contaminante pero a una concentración inferior al límite de cuantificación, se indica en la tabla como "d". En todos los casos el positivo encontrado ha sido confirmado, es decir, su valor de Q/q se ha encontrado dentro de la tolerancia aceptada ($\pm 20\%$), lo cual ha permitido asegurar una completa fiabilidad en la identificación del contaminante.

A modo de ejemplo, la **Figura 3** ilustra el análisis de las aguas del mes de enero de 2008, D080104 (depurada) y L080104 (bruta, no depurada). Se muestran los cromatogramas correspondientes a la transición de cuantificación (Q) para algunos de los positivos encontrados.

Tabla 4. Resultados obtenidos ($\mu\text{g/L}$) en el análisis de muestras de agua de RECIPLASA ⁽¹⁾ (marzo 2007-febrero 2008) mediante GC-MS/MS

| Compuesto | D0703 26 | D0704 25 | L0704 25 | D0705 25 | L0705 25 | D0706 27 | L0706 27 | D0707 30 | L0707 30 | D0710 05 | L0710 05 | D0710 29 | L0710 29 | D0712 02 | L0712 02 | D0801 04 | L0801 04 | D0802 01 | L0802 01 |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Naphthalene (*) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | d | d |
| Acenaphthylene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Acenaphthene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fluorene | - | - | - | - | d | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Phenanthrene | - | - | d | d | d | - | d | - | 1.3 | - | d | - | - | - | - | - | d | d | - |
| Anthracene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fluoranthene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pyrene | - | - | - | - | d | - | d | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(a)Anthracene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chrysene | - | - | - | - | d | - | d | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(b)Fluoranthene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(k)Fluoranthene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(a)Pyrene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Indeno(1,2,3,cd)Pyrene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dibenzo(a,h)Anthracene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(g,h,i)Perylene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| HCB | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Lindane | - | - | d | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Endosulfan ether | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Heptachlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Aldrin | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Isodrin | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Heptachlor epoxide B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Heptachlor epoxide A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| α -Endosulfan | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dieldrin | - | - | - | - | - | - | 1.3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <i>p,p'</i> -DDE | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| β -Endosulfan | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <i>p,p'</i> -DDD | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Endosulfan sulphate | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <i>p,p'</i> -DDT | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Methoxychlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Mirex | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

-, no detectado

d, detectado (concentración < 0.025 $\mu\text{g/L}$ en aguas depuradas; concentración < 1.25 $\mu\text{g/L}$ en aguas brutas). Para las especies señaladas con (*) la detección correspondió a concentraciones < 0.25 $\mu\text{g/L}$ (agua depurada) y < 12.5 $\mu\text{g/L}$ (agua bruta).⁽¹⁾ Muestras. Código D: agua depurada; código L: agua de lixiviado bruta

Tabla 4 (cont). Resultados obtenidos ($\mu\text{g/L}$) en el análisis de muestras de agua de RECIPLASA ⁽¹⁾ (marzo 2007-febrero 2008) mediante GC-MS/MS

| Compuesto | D0703 | D0704 | L0704 | D0705 | L0705 | D0706 | L0706 | D0707 | L0707 | D0710 | L0710 | D0710 | L0710 | D0712 | L0712 | D0801 | L0801 | D0802 | L0802 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 26 | 25 | 26 | 25 | 25 | 27 | 27 | 30 | 30 | 05 | 05 | 29 | 29 | 02 | 02 | 04 | 04 | 01 | 01 |
| Chlorpyrifos | - | - | d | - | 7.5 | d | 3.9 | - | 7.1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chlorfenvinphos | - | - | - | - | - | - | - | - | 3.6 | d | 1.3 | d | 2.2 | - | 2.3 | - | 1.3 | 0.082 | - |
| PCB 28 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 52 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 101 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 118 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 153 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 138 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 180 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Trifluraline | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Atrazine | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Alachlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Metolachlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4-t-Octylphenol | d | 0.037 | 4.0 | 0.029 | 3.6 | 0.044 | 5.6 | d | 1.5 | - | d | - | 1.3 | d | d | d | d | d | 1.3 |
| 4-n-Octylphenol | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4-n-Nonylphenol | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pentachlorobenzene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 28 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 71 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 47 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 66 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 99 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 85 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 154 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 153 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 138 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

-, no detectado

d, detectado (concentración < 0.025 $\mu\text{g/L}$ en aguas depuradas; concentración < 1.25 $\mu\text{g/L}$ en aguas brutas). Para las especies señaladas con (*) la detección correspondió a concentraciones < 0.25 $\mu\text{g/L}$ (agua depurada) y < 12.5 $\mu\text{g/L}$ (agua bruta).⁽¹⁾ Muestras. Código D: agua depurada; código L: agua de lixiviado bruta

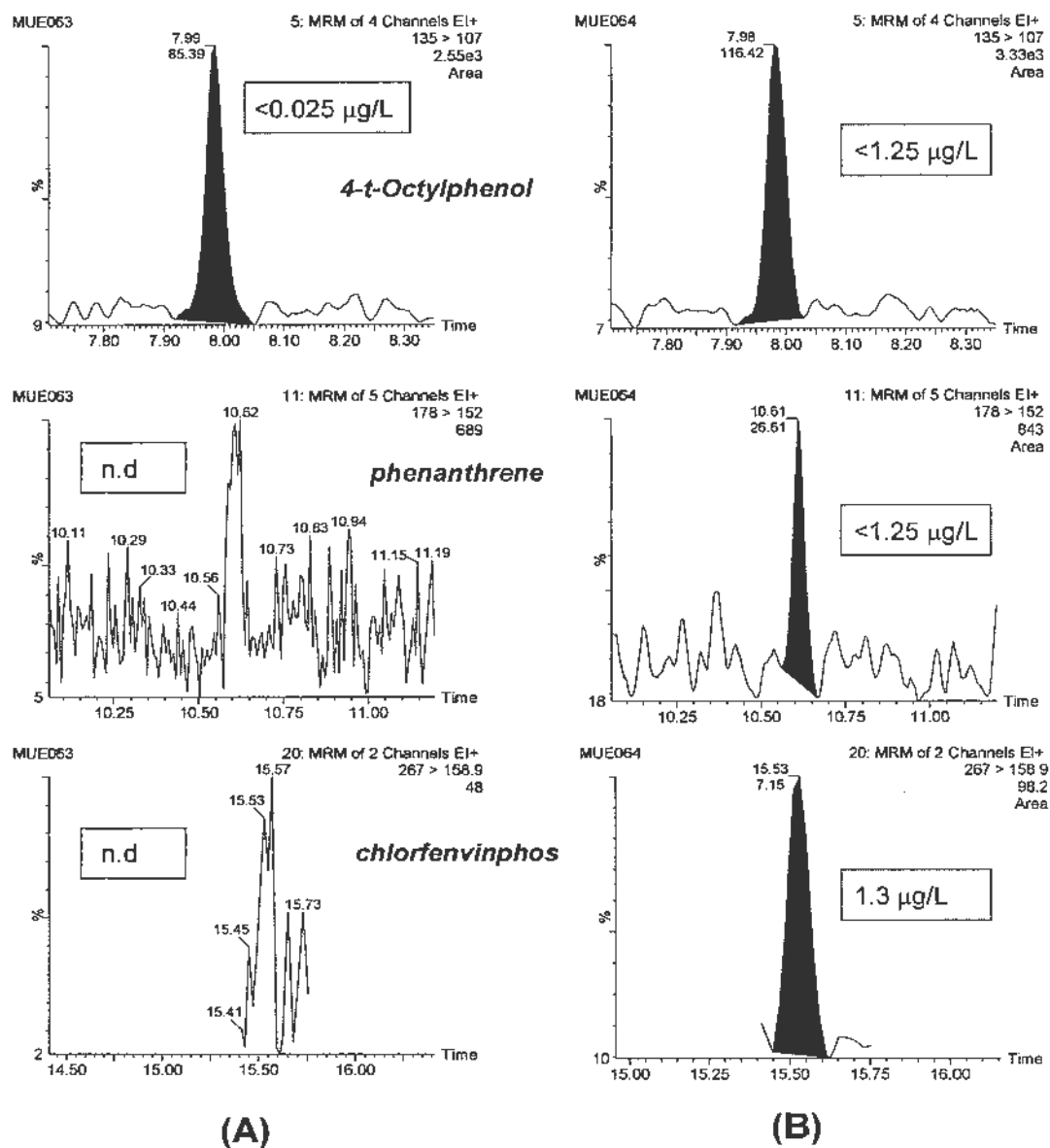


Figura 3. Cromatogramas GC-MS/MS en modo SRM (transición Q, de cuantificación) para compuestos seleccionados encontrados en la muestra (A) agua depurada D080104 y (B) agua de lixiviado bruta L080104 del mes de enero de 2008. Se muestran los niveles de concentración encontrados. Se indica como "n.d." los compuestos que no han sido detectados en el agua depurada

3.2. Método 2 (UPLC-MS/MS)

Las 19 muestras de agua de la planta de compostaje RECIPLASA se han analizado también mediante el método multi-residuo UPLC-MS/MS (Método 2), que permite la determinación de 39 compuestos, la mayoría de ellos plaguicidas.

Los resultados obtenidos en estos análisis se muestran en la **Tabla 5**. En cada secuencia de muestras, se han incluido muestras controles de calidad (QC) preparadas a partir de un agua depurada, fortificada a un nivel de concentración de 0.1 µg/L. En general, los valores de recuperación obtenidos para los QCs han sido satisfactorios (70-120%).

Los positivos detectados han sido cuantificados cuando se han encontrado en concentraciones superiores al LOQ, es decir, superiores a 0.025 µg/L para aguas depuradas o superiores a 1.25 µg/L para aguas brutas de lixiviado. En los casos en que se ha detectado el contaminante pero a una concentración inferior al límite de cuantificación, se indica en la tabla como "d". En ambos casos el positivo encontrado ha sido confirmado, es decir, su valor de Q/q se ha encontrado dentro de la tolerancia aceptada ($\pm 20\%$), lo cual ha permitido asegurar una completa fiabilidad en la identificación del contaminante.

A modo ilustrativo, se muestra la **Figura 4** correspondiente al análisis de las aguas del mes de enero de 2008, D080104 (depurada) y L080104 (bruta, no depurada). Se muestran cromatogramas seleccionados, correspondientes a la transición de cuantificación (Q), para algunos de los positivos encontrados.

Tabla 5. Resultados obtenidos ($\mu\text{g/L}$) en el análisis de muestras de agua de RECIPLASA ⁽¹⁾ (marzo 2007-febrero 2008) mediante UPLC-MS/MS

| Compuestos | D0703 26 | D0704 25 | L0704 25 | D0705 25 | L0705 25 | D0706 27 | L0706 27 | D0707 30 | L0707 30 | D0710 05 | L0710 05 | D0710 29 | L0710 29 | D0712 02 | L0712 02 | D0801 04 | L0801 04 | D0802 01 | L0802 01 |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Acetamiprid | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | <i>d</i> | - |
| Alachlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Atrazine | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Azinphos-methyl | - | - | - | - | - | - | - | <i>d</i> | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Azoxystrobin | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Bentazone | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Bromacil | - | - | <i>d</i> | - | - | - | 1.6 | <i>d</i> | 1.4 | <i>d</i> | - | <i>d</i> | <i>d</i> | - | 1.3 | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> |
| Buprofezin | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | - | - | - | - | - | - | - | <i>d</i> | <i>d</i> |
| Carbaryl | - | - | <i>d</i> | - | 1.8 | - | <i>d</i> | - | 2.0 | <i>d</i> | 7.3 | - | 1.9 | <i>d</i> | 1.4 | 1.5 | 1.3 | 0.10 | 2.6 |
| Carbendazim | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | 0.044 | 25 | <i>d</i> | <i>d</i> | 0.061 | 1.3 | <i>d</i> | 2.3 | <i>d</i> | - | - | - | - | <i>d</i> | 0.030 | 3.1 |
| Carbofuran | - | - | <i>d</i> | - | 24 | - | 1.4 | - | 1.8 | - | 8.7 | <i>d</i> | 6.9 | <i>d</i> | 6.7 | 0.062 | 3.4 | 0.040 | 5.4 |
| Cyprodinil | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dimethoate | - | - | 2.2 | - | 2.6 | - | 1.8 | - | 3.4 | - | 15 | <i>d</i> | 6.7 | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | <i>d</i> |
| Diuron | - | <i>d</i> | 1.5 | <i>d</i> | 3.1 | <i>d</i> | 4.2 | 0.12 | 1.4 | 0.15 | 18 | 0.15 | 2.2 | 0.090 | 1.9 | 0.15 | 1.5 | 0.61 | 2.6 |
| Fenarimol | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Hexythiazox | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Imazalil | - | - | <i>d</i> | - | 2.3 | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | 0.85 | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> |
| Imidacloprid | - | - | - | - | <i>d</i> | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Isoproturon | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Malathion | - | - | 14 | - | 2.6 | - | <i>d</i> | - | 2.3 | - | 2.5 | - | - | - | - | - | - | 0.030 | 1.8 |
| MCPA | - | - | 2.3 | - | - | - | 7.7 | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | <i>d</i> | 1.3 | - | - | <i>d</i> | 1.6 | - | 1.9 |
| Metalaxyl | - | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> |
| Methidation | - | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | 13 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Methiocarb | - | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | - | - | - | - | - | 0.030 | 1.6 |
| Metolachlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Methomyl | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pirimicarb | - | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> |

-, no detectado

d, detectado (concentración < 0.025 $\mu\text{g/L}$ en aguas depuradas, < 1.25 $\mu\text{g/L}$ en aguas brutas)⁽¹⁾ Muestras. Código D: agua depurada; código L: agua de lixiviado bruta

Tabla 5 (cont.). Resultados obtenidos ($\mu\text{g/L}$) en el análisis de muestras de agua de RECIPLASA ⁽¹⁾ (marzo 2007-febrero 2008) mediante UPLC-MS/MS

| Compuestos | D0703 26 | D0704 25 | L0704 25 | D0705 25 | L0705 25 | D0706 27 | L0706 27 | D0707 30 | L0707 30 | D0710 05 | L0710 05 | D0710 29 | L0710 29 | D0712 02 | L0712 02 | D0801 04 | L0801 04 | D0802 01 | L0802 01 |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Pirimiphos-methyl | - | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Propanil | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pyridaphenthion | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pyriproxyfen | - | - | <i>d</i> | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Simazine | - | - | <i>d</i> | - | 13 | - | 3.4 | 0.040 | 2.2 | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | 0.040 | 1.3 |
| Terbutylazine | - | - | - | - | 21 | - | 2.6 | 0.48 | 40 | 0.040 | 1.9 | <i>d</i> | 7.1 | <i>d</i> | 6.3 | <i>d</i> | 3.6 | 0.17 | 4.0 |
| Terbacil | - | - | 2.4 | - | 1.8 | - | 3.3 | 0.066 | 3.2 | 0.029 | 1.8 | 0.070 | 4.0 | <i>d</i> | 4.2 | 0.080 | 2.2 | 0.050 | 2.9 |
| Terbumeton | - | - | - | - | - | - | - | 0.16 | 29 | - | <i>d</i> | 0.090 | 4.0 | - | 3.9 | - | 2.6 | 0.050 | 7.7 |
| Terbutryn | - | - | 9.4 | - | 5.0 | - | 9.6 | 0.20 | 12 | <i>d</i> | 1.5 | 0.060 | 4.0 | - | 4.9 | - | 4.0 | 0.050 | 9.4 |
| Thiabendazole | <i>d</i> | 0.034 | <i>d</i> | 0.048 | 1.3 | 0.039 | <i>d</i> | 0.16 | 1.3 | <i>d</i> | 2.1 | 0.074 | 3.3 | - | 3.6 | - | 2.3 | 0.040 | - |
| Thiobencarb | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | - | <i>d</i> | - | - | - | - | - | <i>d</i> | 1.4 |
| Triadimenol | - | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | <i>d</i> | 2.3 | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | 0.050 | <i>d</i> |

-, no detectado

d, detectado (concentración < 0.025 $\mu\text{g/L}$ en aguas depuradas, < 1.25 $\mu\text{g/L}$ en aguas brutas)

⁽¹⁾ Muestras. Código D: agua depurada; código L: agua de lixiviado bruta

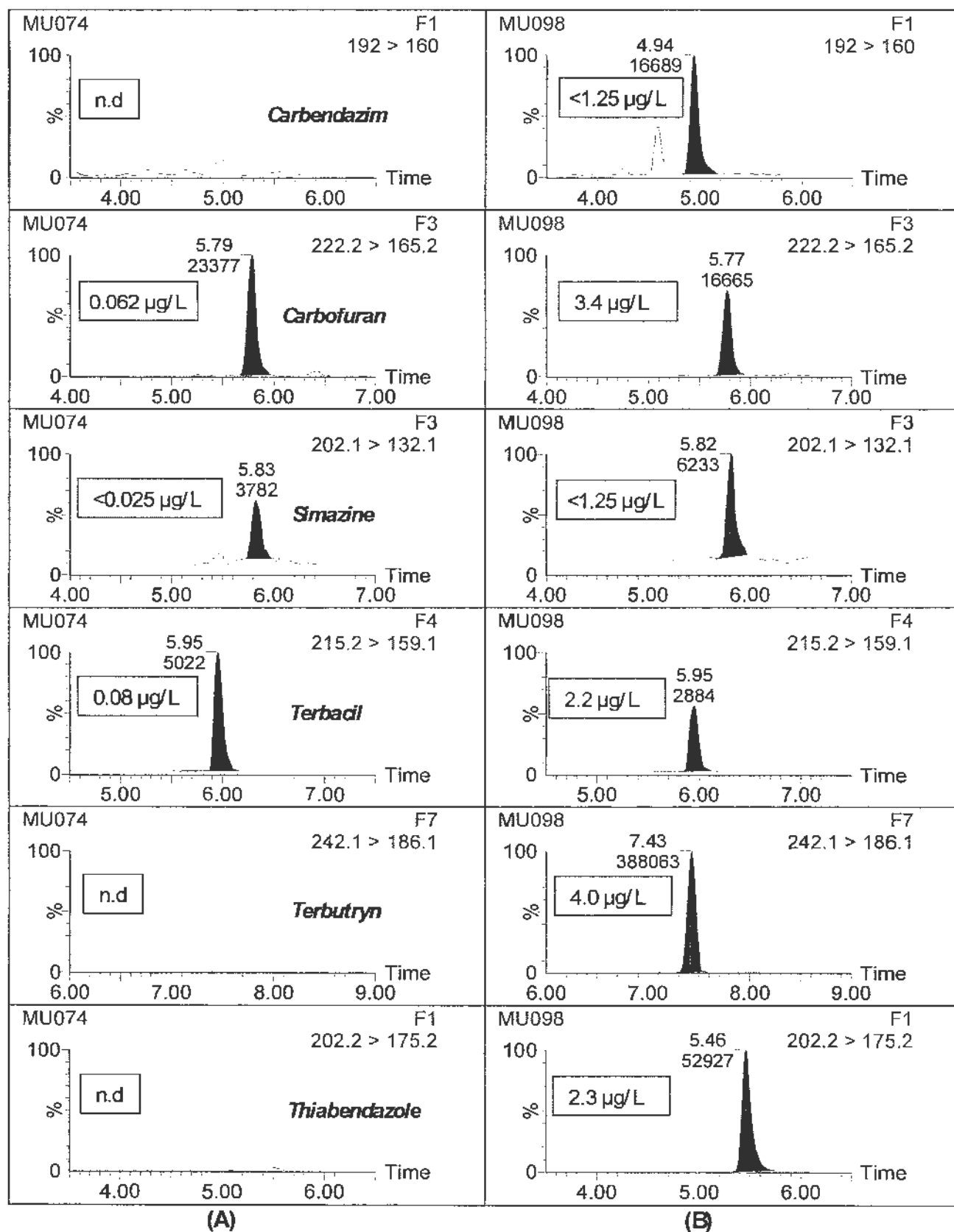


Figura 4. Cromatogramas UPLC-MS/MS en modo SRM (transición Q) para compuestos seleccionados detectados en la muestra (A) agua depurada D080104 y (B) agua de lixiviado bruta L080104 de enero de 2008. Se muestran los niveles de concentración encontrados. Se indica como "n.d." los compuestos que no han sido detectados en el agua depurada

4. CONCLUSIONES

A modo de resumen, se muestran en la **Tabla 6** los resultados globales obtenidos para las aguas depuradas (código D) agrupando los datos correspondientes al método GC-MS/MS y al método UPLC-MS/MS. Los resultados globales para las aguas de lixiviado brutas (código L) se indican en la **Tabla 7**.

En cuanto a las aguas depuradas, destacan por su mayor frecuencia de detección los plaguicidas, especialmente herbicidas de la familia de las triazinas, tales como *simazine*, *terbutylazine*, *terbutryn* y *terbumeton*, así como otros herbicidas ampliamente usados en la Comunidad Valenciana, como son *terbacil* y *diuron*. También se ha detectado con cierta frecuencia el fungicida post-cosecha *thiabendazole*, ampliamente utilizado en el tratamiento de cítricos, y *carbendazim*. Entre los compuestos que no son plaguicidas, el más detectado ha sido el *4-t-octylphenol*.

Cabe destacar que los niveles de concentración raramente han superado el valor de 0.1 µg/L, valor que suele tomarse como referencia en aguas por tratarse del valor máximo permitido para la mayoría de contaminantes orgánicos, incluidos plaguicidas, en aguas de abastecimiento urbano. Así de los 960 potenciales positivos que podrían haberse detectado (96 contaminantes x 10 muestras analizadas), tan sólo en 12 ocasiones se superó este valor (2 *carbaryl*, 5 *diuron*, 1 *terbumeton*, 2 *terbutylazine*, 1 *terbutryn*, 1 *thiabendazole*), y los niveles nunca llegaron a superar el valor de 1 µg/L, con la única excepción del insecticida *carbaryl* en la muestra de enero de 2008, que alcanzó un nivel de 1.5 µg/L. Cabe destacar que el herbicida *diuron*, muy utilizado en la agricultura valenciana, se ha detectado frecuentemente en las muestras, con un valor máximo de 0.61 µg/L en la muestra del mes de febrero de 2008.

En el caso concreto de los compuestos *4-t-octylphenol*, *chlorfenvinphos*, *chlorpyrifos*, *diuron* y *simazine*, se han encontrado algunos positivos en las muestras de agua depurada. Estos compuestos aparecen como sustancias prioritarias en las normas de calidad ambiental (NCA) en aguas superficiales (Propuesta Directiva 2006/0129). Cabe destacar que en ninguna de estas detecciones se ha superado el nivel de concentración máxima admisible establecido por la Comisión Europea para dichos contaminantes (0.1 µg/L para *octylphenol* y *chlorpyrifos*), 0.3 µg/L (*chlorfenvinphos*), 1.8 µg/L (*diuron*) y 4 µg/L, *simazine*).

Los resultados obtenidos para las aguas depuradas contrastan con los de las aguas de lixiviado, en las que el porcentaje de detecciones y los niveles de concentración encontrados fueron notablemente superiores a los de las aguas depuradas, como era de esperar. Así, de los potenciales 864 positivos que podrían haberse detectado (96 compuestos investigados x 9 muestras), se superó el valor de 0.1 µg/L en, al menos, 110 ocasiones, en las que los niveles fueron superiores al límite de cuantificación (LOQ) de 1.25 µg/L, a las cuales habría que añadir otras 95 detecciones en las que los niveles de concentración no llegaron a cuantificarse, al ser inferiores al LOQ. De nuevo, los plaguicidas fueron los compuestos más frecuentemente detectados. Destacan especialmente los herbicidas *diuron*, *terbutryn* y *terbacil* que se detectaron en todas las muestras analizadas, siempre a niveles superiores a 1.25 µg/L, así como la *simazine*, que también se detectó en todas las muestras, y la *terbutylazine*, que se encontró en todas las aguas de lixiviado analizadas, excepto en la muestra de abril, con unos niveles de concentración que fueron los más altos de todos los reportados en este estudio, con valores máximos de 40 µg/L y 21 µg/L, en las muestras del mes de julio y de mayo de 2007, respectivamente. También destacan algunos insecticidas como *carbaryl*, *carbofuran* y *dimethoate* los cuales fueron detectados en todas las muestras de lixiviado analizadas llegándose a alcanzar en algunos casos niveles superiores a 10 µg/L, y *pinimicarb*, que también se encontró en todas las muestras, aunque en todos los casos a niveles inferiores al LOQ (1.25 µg/L). En cuanto a los fungicidas más frecuentemente detectados, fueron *metalaxyl* y *triadimenol*, generalmente a niveles inferiores al LOQ, y los dos post-cosecha, usados ampliamente en cítricos, *imazalil* y *thiabendazole*, alcanzándose la mayor concentración en la muestra del mes de diciembre de 2007 (3.6 µg/L, *thiabendazole*).

De los resultados obtenidos, parece deducirse que el sistema de depuración empleado es eficaz y consigue rebajar considerablemente los niveles de concentración de los contaminantes orgánicos encontrados en las aguas de lixiviado bruta. Así mismo, del análisis exhaustivo realizado en aguas depuradas, se deduce que los niveles detectados en las muestras que resultaron positivas son bajos y se encuentran por debajo de las normas existentes relativas a sustancias contaminantes prioritarias en aguas.

Tabla 6. Resultados globales obtenidos ($\mu\text{g/L}$) en el análisis de las aguas depuradas de RECIPLASA (marzo 2007-febrero 2008)

| Compuesto | D07 0326 | D07 0425 | D07 0525 | D07 0627 | D07 0730 | D07 1005 | D07 1029 | D07 1202 | D08 0104 | D08 0201 |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 4-n-Nonylphenol | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4-n-Octylphenol | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4-t-Octylphenol | <i>d</i> | 0.037 | 0.029 | 0.044 | <i>d</i> | - | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> |
| Acenaphthene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Acenaphthylene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Acetamiprid | - | - | - | - | - | - | - | - | - | <i>d</i> |
| Alachlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Aldrin | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Anthracene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Atrazine | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Azinphos-methyl | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Azoxystrobin | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(a)Anthracene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(a)Pyrene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(b)Fluoranthene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(g,h,i)Perylene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(k)Fluoranthene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 138 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 153 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 154 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 28 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 47 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 66 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 71 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 85 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 99 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Bentazone | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Bromacil | - | - | - | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | <i>d</i> | <i>d</i> |
| Buprofezin | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | - | - | - | <i>d</i> |
| Carbaryl | - | - | - | - | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | 1.5 | 0.10 |
| Carbendazim | <i>d</i> | <i>d</i> | 0.044 | <i>d</i> | 0.061 | <i>d</i> | <i>d</i> | - | - | 0.030 |
| Carbofuran | - | - | - | - | - | - | <i>d</i> | <i>d</i> | 0.062 | 0.040 |
| Cyprodinil | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chlorfenvinphos | - | - | - | - | - | <i>d</i> | <i>d</i> | - | - | 0.082 |
| Chlorpyrifos | - | - | - | <i>d</i> | - | - | - | - | - | - |
| Chrysene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dibenzo(a,h)Anthracene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dieldrin | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dimethoate | - | - | - | - | - | - | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - |
| Diuron | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | 0.12 | 0.15 | 0.15 | 0.090 | 0.15 | 0.61 |
| Endosulfan ether | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Endosulfan sulphate | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fenarimol | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fluoranthene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fluorene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| HCB | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Heptachlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Heptachlor epoxide A | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Heptachlor epoxide B | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Hexythiazox | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Imazalil | - | - | - | - | <i>d</i> | - | - | - | <i>d</i> | <i>d</i> |
| Imidacioprid | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Indeno(1,2,3,cd)Pyrene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Isodrin | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Isoproturon | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

-, no detectado

d, detectado (concentración < 0.025 $\mu\text{g/L}$) Para las especies señaladas con (*) la detección correspondió a concentraciones < 0.25 $\mu\text{g/L}$

Tabla 6 (cont.). Resultados globales obtenidos ($\mu\text{g/L}$) en el análisis de las aguas depuradas de RECIPLASA (marzo 2007-febrero 2008)

| Compuesto | D07 0326 | D07 0425 | D07 0525 | D07 0627 | D07 0730 | D07 1005 | D07 1029 | D07 1202 | D08 0104 | D08 0201 |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Lindane | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Malathion | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.030 |
| MCPA | - | - | - | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - |
| Metaxyl | - | - | - | - | - | <i>d</i> | <i>d</i> | - | <i>d</i> | <i>d</i> |
| Methidation | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Methiocarb | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.030 |
| Methomyl | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Methoxychlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Metolachlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Mirex | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Naphthalene (*) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | <i>d</i> |
| <i>p,p'</i> -DDD | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <i>p,p'</i> -DDE | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <i>p,p'</i> -DDT | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 101 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 118 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 138 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 153 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 180 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 28 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 52 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pentachlorobenzene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Phenanthrene | - | - | <i>d</i> | - | - | - | - | - | - | <i>d</i> |
| Pirimicarb | - | - | - | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | - | <i>d</i> |
| Pirimiphos-methyl | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Propanil | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pyrene | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pyridaphenthion | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pyriproxyfen | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Simazine | - | - | - | - | 0.040 | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | 0.040 |
| Terbacil | - | - | - | - | 0.068 | 0.029 | 0.070 | <i>d</i> | 0.080 | 0.050 |
| Terbumeton | - | - | - | - | 0.16 | - | 0.090 | - | - | 0.050 |
| Terbutylazine | - | - | - | - | 0.48 | 0.040 | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | 0.17 |
| Terbutryn | - | - | - | - | 0.20 | <i>d</i> | 0.060 | - | - | 0.050 |
| Thiabendazole | <i>d</i> | 0.034 | 0.048 | 0.039 | 0.16 | <i>d</i> | 0.074 | - | - | 0.040 |
| Thiobencarb | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | <i>d</i> | - | - | <i>d</i> |
| Triadimenol | - | - | - | - | <i>d</i> | <i>d</i> | <i>d</i> | - | <i>d</i> | 0.050 |
| Trifluraline | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| α -Endosulfan | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| β -Endosulfan | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

- , no detectado

d, detectado (concentración < 0.025 $\mu\text{g/L}$) Para las especies señaladas con (*) la detección correspondió a concentraciones < 0.25 $\mu\text{g/L}$

Tabla 7. Resultados globales obtenidos ($\mu\text{g/L}$) en el análisis de las aguas de lixiviado brutas de RECIPLASA (abril 2007-febrero 2008)

| Compuesto | L07 0425 | L07 0525 | L07 0627 | L07 0730 | L07 1005 | L07 1029 | L07 1202 | L08 0104 | L08 0201 |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 4-n-Nonylphenol | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4-n-Octylphenol | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4-t-Octylphenol | 4.0 | 3.6 | 5.6 | 1.5 | d | 1.3 | d | d | 1.3 |
| Acenaphthene | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Acenaphthylene | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Acetamiprid | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Alachlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Aldrin | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Anthracene | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Atrazine | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Azinphos-methyl | - | - | - | d | - | - | - | - | - |
| Azoxystrobin | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(a)Anthracene | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(a)Pyrene | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(b)Fluoranthene | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(g,h,i)Perylene | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| B(k)Fluoranthene | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 138 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 153 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 154 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 28 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 47 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 66 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 71 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 85 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BDE 99 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Bentazone | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Bromacil | d | - | 1.6 | 1.4 | - | d | 1.3 | d | d |
| Buprofezin | d | d | d | d | - | - | - | - | d |
| Carbaryl | d | 1.8 | d | 2.0 | 7.3 | 1.9 | 1.4 | 1.3 | 2.6 |
| Carbendazim | d | 25 | d | 1.3 | 2.3 | - | - | d | 3.1 |
| Carbofuran | d | 24 | 1.4 | 1.8 | 8.7 | 6.9 | 6.7 | 3.4 | 5.4 |
| Chlorfenvinphos | - | - | - | 3.6 | 1.3 | 2.2 | 2.3 | 1.3 | - |
| Chlorpyrifos | d | 7.5 | 3.9 | 7.1 | - | - | - | - | - |
| Chrysene | - | d | d | - | - | - | - | - | - |
| Cyprodinil | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dibenzo(a,h)Anthracene | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dieldrin | - | - | 1.3 | - | - | - | - | - | - |
| Dimethoate | 2.2 | 2.6 | 1.8 | 3.4 | 15 | 6.7 | d | d | d |
| Diuron | 1.5 | 3.1 | 4.2 | 1.4 | 16 | 2.2 | 1.9 | 1.5 | 2.6 |
| Endosulfan ether | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Endosulfan sulphate | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fenarimol | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fluoranthene | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fluorene | - | d | - | - | - | - | - | - | - |
| HCB | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Heptachlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Heptachlor epoxide A | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Heptachlor epoxide B | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Hexythiazox | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Imazalil | d | 2.3 | d | d | 0.85 | d | d | d | d |
| Imidacloprid | - | d | - | - | - | - | - | - | - |
| Indeno(1,2,3,cd)Pyrene | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Isodrin | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Isoproturon | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Lindane | d | - | - | - | - | - | - | - | - |

-, no detectado

d, detectado (concentración < 1.25 $\mu\text{g/L}$) Para las especies señaladas con (*) la detección correspondió a concentraciones < 12.5 $\mu\text{g/L}$

Tabla 7. Resultados globales obtenidos ($\mu\text{g/L}$) en el análisis de las aguas de lixiviado brutas de RECIPLASA (abril 2007-febrero 2008)

| Compuesto | L07 0425 | L07 0525 | L07 0627 | L07 0730 | L07 1005 | L07 1029 | L07 1202 | L08 0104 | L08 0201 |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Malathion | 14 | 2.6 | d | 2.3 | 2.5 | - | - | - | 1.8 |
| MCPA | 2.3 | - | 7.7 | d | - | 1.3 | - | 1.6 | 1.9 |
| Metalaxyl | d | d | d | d | d | d | d | d | d |
| Methidation | d | d | d | d | 13 | - | - | - | - |
| Methiocarb | d | d | d | d | d | - | - | - | 1.6 |
| Methomyl | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Methoxychlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Metolachlor | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Mirex | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Naphthalene (*) | - | - | - | - | - | - | - | - | d |
| <i>p,p'</i> -DDD | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <i>p,p'</i> -DDE | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <i>p,p'</i> -DDT | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 101 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 118 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 138 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 153 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 180 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 28 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PCB 52 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pentachlorobenzene | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Phenanthrene | d | d | d | 1.3 | d | - | - | d | - |
| Pirimicarb | d | d | d | d | d | d | d | d | d |
| Pirimiphos-methyl | d | d | - | - | - | - | - | - | - |
| Propanil | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pyrene | - | d | d | - | - | - | - | - | - |
| Pyridaphenthion | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pyriproxyfen | d | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Simazine | d | 13 | 3.4 | 2.2 | d | d | d | d | 1.3 |
| Terbacil | 2.4 | 1.8 | 3.3 | 3.2 | 1.8 | 4.0 | 4.2 | 2.2 | 2.9 |
| Terbumeton | - | - | - | 29 | d | 4.0 | 3.9 | 2.6 | 7.7 |
| Terbutylazine | - | 21 | 2.6 | 40 | 1.9 | 7.1 | 6.3 | 3.6 | 4.0 |
| Terbutryn | 9.4 | 5.0 | 9.6 | 12 | 1.5 | 4.0 | 4.9 | 4.0 | 9.4 |
| Thiabendazole | d | 1.3 | d | 1.3 | 2.1 | 3.3 | 3.6 | 2.3 | - |
| Thiobencarb | d | d | d | d | - | - | - | - | 1.4 |
| Triadimenol | d | d | d | 2.3 | d | d | d | d | d |
| Trifluraline | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| α -Endosulfan | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| β -Endosulfan | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

- , no detectado

d, detectado (concentración $< 1.25 \mu\text{g/L}$) Para las especies señaladas con (*) la detección correspondió a concentraciones $< 12.5 \mu\text{g/L}$

5. REFERENCIAS

- Pitarch E. (a), Marin J.M., Lopez F., Hogendoorn E., Hernández F., *Quantification and confirmation of priority organic micropollutants in water by LC-tandem mass spectrometry*, Intern. J. Environ. Anal. Chem., **87** (2007) 237
- Pitarch E. (b), López F.J., Marin J., Hernández F., Albarrán F., *Estrategia analítica para el control de contaminantes orgánicos prioritarios en aguas de lixiviado de plantas de tratamiento de RSU*, Residuos **95** (2007) 46-55
- Pitarch E. (c), Medina C., Portolés T., López F.J., Hernández F., *Determination of priority organic micro-pollutants in water by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry*, Anal. Chim. Acta, **583** (2007) 246
- Anexo X de la Directiva 2000/60/EC por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, Off. J. Eur. Commun., 23 de octubre de 2000
- Propuesta de Directiva 2006/0129 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE, Bruselas, 17 de julio de 2006