



**INVESTIGACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS  
EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL ENTORNO DE  
LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS  
SÓLIDOS URBANOS DEL TÉRMINO MUNICIPAL DE  
ONDA (2012)**

**Convenio de colaboración RECIPLASA-UJI**

**Informe Seguimiento  
Septiembre, 2012**

Dr. Félix Hernández Hernández



Dra. Elena Pitarch Arquimbau

## INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. METODOLOGÍA ANALÍTICA (TOF MS).....	4
2.1. Método GC-TOF MS .....	4
2.2. Método UHPLC-QTOF MS .....	7
3. METODOLOGÍA ANALÍTICA (QqQ).....	8
3.1. Método UHPLC-MS/MS.....	8
4. ANÁLISIS DE MUESTRAS.....	11
4.1. Toma de muestras.....	12
4.2. <i>Screening</i> cualitativo mediante GC-TOF MS y UHPLC-QTOF MS .....	12
4.3. Análisis cuantitativo mediante GC-MS/MS y UHPLC-MS/MS .....	15
5. REFERENCIAS .....	18

## ANEXO 1

## **1. INTRODUCCIÓN**

En este Informe de Seguimiento se resumen los resultados de los trabajos llevados a cabo 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 subterráneas del entorno de la Planta de Tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos del término municipal de Onda (2012)".

La metodología aplicada en el presente estudio se basa en la estrategia analítica desarrollada anteriormente en nuestro laboratorio para llevar a cabo la investigación de contaminantes orgánicos en las aguas de lixiviado (tanto brutas como depuradas) procedentes de residuos urbanos de la planta de compostaje Reciplasa (Pitarch *et al.*, 2010).

El proyecto se ha centrado en la aplicación de métodos de amplio barrido (*screening*) para la detección e identificación de numerosos compuestos, con un amplio rango de polaridades y volatilidades. Para ello, se han usado dos técnicas complementarias, como son la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) y cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (UHPLC-MS), en ambos casos con analizador de tiempo de vuelo (TOF y QTOF, respectivamente). Se ha investigado la presencia de un número elevado de contaminantes (alrededor de 1.000) de muy diversas familias, entre las que cabe destacar: hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH), octil/nonil fenoles, bifenilos policlorados (PCBs), plaguicidas, fármacos, hormonas, toxinas, drogas de abuso, etc, así como un buen número de metabolitos/productos de transformación. Estos análisis han sido de tipo cualitativo, es decir, el objetivo ha sido la detección y correcta identificación del mayor número posible de contaminantes. Ello ha sido posible gracias a la buena sensibilidad de la técnica TOF MS en modo de adquisición de espectro completo y a la valiosa información aportada en lo relativo a medidas de masa exacta

Paralelamente, se ha aplicado un método cuantitativo basado en UHPLC acoplado a espectrometría de masas en tandem (UHPLC-MS/MS) con analizador de triple cuadrupolo (QqQ). Esta metodología analítica ha permitido la determinación de alrededor de 40 plaguicidas, seleccionados entre los más usados en la Comunidad Valenciana.

En los apartados siguientes de este informe se resumen la metodología analítica y los resultados obtenidos en el análisis de las muestras de aguas recogidas hasta el momento en el entorno de la planta de Reciplasa (5 subterráneas y 2 superficiales).

## 2. METODOLOGÍA ANALÍTICA (TOF MS)

La metodología analítica TOF MS aplicada en el presente proyecto se basa en la utilización de dos técnicas poderosas y complementarias, GC-TOF MS y UHPLC-QTOF MS, que permiten el *screening* de contaminantes apropiados para su análisis por GC y LC, respectivamente. Puesto que la técnica TOF MS proporciona gran información química en un único análisis, que permite una identificación fiable de los compuestos en las muestras, el objetivo ha sido la detección y correcta identificación del mayor número posible de contaminantes y no la cuantificación de un número limitado de compuestos. Es decir, los análisis mediante TOF MS han sido de tipo cualitativo

En esta metodología, la selección del compuesto a investigar se hace después de haber adquirido el espectro completo en masa exacta (método *post-target*), por lo que el número de compuestos objeto de análisis puede llegar a ser muy superior al de cualquier método (*pre-target*). Además, TOF MS resulta adecuada para la elucidación de compuestos que no han sido seleccionados, es decir, sin ningún tipo de información previa, restricciones o selección de compuestos a investigar. Se trata de lo que en el argot químico-analítico se conoce como elucidación de desconocidos (*unknowns*) o métodos *non-target*.

### 2.1. Método GC-TOF MS

La metodología GC-TOF MS se ha llevado a cabo utilizando un espectrómetro de masas con analizador tiempo de vuelo (GCT, Waters) y está basada en el procedimiento desarrollado previamente en el IUPA para el *screening* y confirmación de contaminantes orgánicos en aguas (Hernández *et al.*, 2007; Portolés *et al.*, 2007), validado para unos 150 contaminantes seleccionados (Portolés *et al.*, 2011). Esta metodología se ha aplicado en el presente proyecto para la investigación tanto de compuestos (*post-target*) como de compuestos *non-target*, empleando para ambos casos diferentes aproximaciones.

El tratamiento de muestra en las aguas consistió en la extracción de 100 mL de agua mediante extracción en fase sólida (SPE) con cartuchos OASIS HLB (60 mg). Después de la elución con 5 mL de metanol, se evaporó 2.5 mL del extracto y se redisolvió en 150  $\mu$ L de hexano. Finalmente, se inyectó 1  $\mu$ L del extracto final en el sistema GC-TOF MS.

Como se ha indicado, la investigación de compuestos seleccionados por GC-TOF MS (**Tabla 1**) se ha llevado a cabo en modo **post-target**, ya que la búsqueda se ha realizado después de la adquisición MS. En este caso, se obtienen hasta 5 cromatogramas en modo ión extraído (*eXtracted Ion Chromatogram*) con una ventana de masa muy estrecha (*narrow-window*; nw-XIC) de 0.02 Da para cada ion  $m/z$  seleccionado. Una potente aplicación informática (TargetLynx) ha permitido procesar automáticamente las muestras. Para una identificación fiable, se requiere la presencia de, al menos, dos iones medidos a sus masas exactas y el cumplimiento de su relación de intensidad Q/q (Q: ión  $m/z$  de cuantificación; q: ión  $m/z$  de confirmación), con las tolerancias especificadas por la Comisión Europea (2002/657/EC).

La investigación de compuestos **non-target** por GC-TOF MS se ha llevado a cabo mediante la aplicación informática ChromaLynx. Este software detecta automáticamente los picos que cumplen unos parámetros pre-definidos, realiza su espectro de masas de deconvolución para ser buscado en una librería comercial (NIST) y genera un listado con los nombres de los candidatos cuyo espectro de masas teórico se ajusta con el espectro experimental (se considera que un compuesto es un "candidato" adecuado cuando su concordancia con el espectro de librería es  $> 700$ ). Seguidamente, las fórmulas de estos posibles "candidatos" se someten al cálculo de la composición elemental, midiendo la masa exacta de los cinco iones más intensos para proceder a la confirmación o al rechazo del analito en cuestión.

**Tabla 1.** Lista de compuestos investigados por GC-TOF MS en modo *post-target*

4-n-Nonylphenol	Cyfluthrin	Hexythiazox	PCB 180
4-n-Octylphenol	Cyfluthrin_1	Imazalil	PCB 189
4-t-Octylphenol	Cyfluthrin_2	Indeno(1,2,3,cd)pyrene	PCB 28
Acenaphthene	Cyfluthrin_3	Iprodione	PCB 52
Acenaphthylene	Cyfluthrin_4	Isodrin	PCB 77
Alachlor	Cypermethrin_1	Isofenfos	PCB 81
Aldrin	Cypermethrin_2	lambda-Cyhalothrin	Penconazole
Anthracene	Cypermethrin_3	Lindane	Pentachlorobenzene
Atrazine	Cypermethrin_4	Malathion	Permethrin_1
Atrazine desethyl	Cyprodinil	Metalaxyl	Phenanthrene
Atrazine desisopropyl	Deltamethrin	Metamidophos	Phosmet
Azinphos methyl	Diazinon	Methacrifos	Pirimicarb
BDE 100	Dibenzo(a,h)anthracene	Methidathion	Pirimiphos ethyl
BDE 138	Dichlofluanide	Methiocarb	Pirimiphos methyl
BDE 153	Diclorvos	Methiocarb sulfone	Procymidone
BDE 154	Dieldrin	Metolachlor	Profenofos
BDE 183	Diflufenican	Metoxychlor	Propyzamide
BDE 28	Dimethoate	Mevinfos	Pyrazofos
BDE 47	Diphenylamine	Mirex	Pyrene
BDE 66	Endosulfan ether	Molinate	Quinalfos
BDE 71	Endosulfan sulfat	Naphthalene	Simazine
BDE 85	Ethion	Omethoate	tau-Fluvalinate_1
BDE 99	Etrimfos	Oxadixyl	tau-Fluvalinate_2
Benzo(a)anthracene	Fenarimol	<i>p,p'</i> -DDD	Tebuconazole
Benzo(a)pyrene	Fenchlorfos	<i>p,p'</i> -DDE	Tecnazen
Benzo(b)fluoranthene	Fenitrothion	<i>p,p'</i> -DDT	Terbacil
Benzo(g,h,l)perylene	Fenoxycarb	Parathion ethyl	Terbumeton
Benzo(k)fluoranthene	Fenthion	Parathion methyl	Terbumetona desethyl
Bifentrin	Fenvalerate_1	PCB 101	Terbutylazine
Bupimate	Fluoranthene	PCB 105	Terbutylazine desethyl
Buprofezin	Fluorene	PCB 114	Terbutryn
Carbaryl_1	Fonofos	PCB 118	Tetradifon
Carbaryl_2	Forate	PCB 123	Thiabendazole
Chlorfenvinphos	Fosalone	PCB 126	Trifluraline
Chlorpropham	Fosfamidon	PCB 138	α-Endosulfan
Chlorpyrifos	Heptachlor	PCB 153	β-Endosulfan
Chlozolinate	Heptachlor epoxide A	PCB 156	
Chlropyriphos methyl	Heptachlor epoxide B	PCB 157	
Chrysene	Heptenofos	PCB 167	
Coumafos	Hexachlorobenzene	PCB 169	

## 2.2. Método UHPLC-QTOF MS

Se ha aplicado una metodología de *screening* basada en UHPLC-QTOF MS utilizando un espectrómetro de masas con analizador híbrido cuadrupolo-tiempo de vuelo (QTOF Premier, Waters).

El tratamiento de muestra en las aguas consistió en la extracción de 100 mL de agua mediante extracción en fase sólida (SPE) con cartuchos OASIS HLB (60 mg). Después de la elución con 5 mL de metanol, se evaporó 2.5 mL del extracto y se redisolvió en 0.5 mL de metanol:agua (10:90, v/v). Finalmente, se inyectaron 20  $\mu$ L del extracto final en el sistema UHPLC-QTOF MS.

La investigación de compuestos *target* por UHPLC-QTOF MS se ha llevado a cabo en modo **post-target**. Se han investigado alrededor de 1.000 contaminantes incluidos en una base de datos creada por nuestro grupo de investigación (Ibáñez *et al.*, 2008; Diaz *et al.*, 2012), la cual contiene alrededor de 400 plaguicidas y 40 productos de transformación, unos 450 fármacos, incluyendo un elevado número de antibióticos, y otros contaminantes emergentes que suelen detectarse frecuentemente en aguas, como cocaína o cafeína. En este caso, una aplicación informática (ChromaLynx XS) procesa automáticamente los datos y, se obtienen cromatogramas en modo *extracted ion* de ventana de masa estrecha (nw-XIC) con un rango de masas de 0.02 Da para cada ion *m/z* seleccionado. Dicho ion, corresponde en la mayoría de los casos a la molécula protonada (ESI+) o desprotonada (ESI-).

Por otro lado, el hecho de trabajar con un instrumento QTOF ofrece la ventaja de poder realizar, en caso necesario, experiencias adicionales de masas en tándem (MS/MS), lo cual permite una segura identificación de los compuestos detectados gracias a la obtención del espectro de iones producto en masa exacta.



### 3. METODOLOGÍA ANALÍTICA (QqQ)

En el presente proyecto se ha aplicado paralelamente un método cuantitativo basado en UHPLC-MS/MS con analizador QqQ para la determinación de alrededor 40 plaguicidas previamente seleccionados (*target*), de diversa procedencia y naturaleza química. Además, los sistemas de masas basados en QqQ ofrecen la posibilidad de trabajar en modo SRM (*Selected Reaction Monitoring*), una de las aproximaciones analíticas más selectivas y sensibles para la cuantificación e identificación de compuestos orgánicos a nivel de traza.

El procedimiento de tratamiento de muestra para el análisis por QqQ ha sido el mismo que el descrito en el análisis UHPLC-QTOF MS.

#### 3.1. Método UHPLC-MS/MS

El procedimiento multi-residual UHPLC-MS/MS está basado en la metodología analítica desarrollada en el IUPA para la determinación de plaguicidas (Marín *et al.*, 2009) en aguas residuales y medioambientales utilizando un espectrómetro de masas con analizador de triple cuadrupolo (TQD<sup>TM</sup>, Waters), e interfase electrospray.

El método desarrollado en modo SRM (**Tabla 2**) permitió la cuantificación y confirmación de los plaguicidas seleccionados con una excelente sensibilidad. El límite de cuantificación (LOQ) estimado fue de 0.025 µg/L para la inmensa mayoría de los compuestos estudiados en aguas.

**Tabla 2.** Condiciones cromatográficas del método UHPLC-MS/MS para plaguicidas. Se muestran las transiciones de cuantificación<sup>a</sup>, la primera de confirmación<sup>b</sup> y la segunda de confirmación<sup>c</sup>, así como sus respectivos valores de cono y energía de colisión

Compuestos	Polaridad	Transición cuantificación (Q) <sup>a</sup>	Cono <sup>a</sup> (V)	Energía colisión <sup>a</sup> (eV)	Transición confirmación (q <sub>1</sub> ) <sup>b</sup>	Energía colisión <sup>b</sup> (eV)	Transición confirmación (q <sub>2</sub> ) <sup>c</sup>	Energía colisión <sup>c</sup> (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 para plaguicidas. Se muestran las transiciones de cuantificación<sup>a</sup>, la primera de confirmación<sup>b</sup> y la segunda de confirmación<sup>c</sup>, así como sus respectivos valores de cono y energía de colisión

Compuestos	Polaridad	Transición cuantificación (Q) <sup>a</sup>	Cono <sup>a</sup> (V)	Energía colisión <sup>a</sup> (eV)	Transición confirmación (q <sub>1</sub> ) <sup>b</sup>	Energía colisión <sup>b</sup> (eV)	Transición confirmación (q <sub>2</sub> ) <sup>c</sup>	Energía colisión <sup>c</sup> (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
Methomyl	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

## 4. ANÁLISIS DE MUESTRAS

### 4.1. Toma de muestras

Se han recogido en total siete muestras de agua, tanto subterránea como superficial, en puntos situados en el entorno de la Planta de Tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos del término municipal de Onda (ver **Tabla 3**). Los puntos de muestreo se han seleccionado de modo que han permitido recoger muestras de aguas arriba y aguas abajo del sentido de flujo del acuífero, en relación a la localización de la Planta de Reciplasa. En el ANEXO 1 se adjunta un mapa aéreo donde se muestra la ubicación de los siete puntos de muestreo.

Las muestras se recogieron entre marzo y mayo de 2012 por personal especializado de una empresa acreditada para estudios en la realización de interés ambiental (muestras 1-4) y por personal del IUPA (muestras 5-7). Una vez recibidas las muestras en el laboratorio, se procedió a su congelación a  $<-18^{\circ}\text{C}$ , hasta el momento de los análisis.

**Tabla 3.** Muestras de aguas tomadas en el entorno de la Planta de Tratamiento Reciplasa

Código Muestra	Fecha recogida	Localización
1	30/03/2012	Piezómetro aguas arriba
2	30/03/2012	Pozo Ntra. Sra. de los Desamparados
3	30/03/2012	Pozo Sabater 1
4	25/04/2012	Pozo Sabater 2
5	27/04/2012	Río Mijares, Central eléctrica
6	27/04/2012	Río Mijares, Estación de Aforos
7	04/05/2012	Pozo San Martín de Porres

### 4.2. *Screening* cualitativo mediante GC-TOF MS y UHPLC-QTOF MS

Las siete muestras de agua se han sometido al procedimiento de *screening* basado en la técnica TOF MS con el fin de investigar la presencia del mayor número posible de contaminantes orgánicos. Los análisis llevados a cabo han sido de tipo cualitativo y persiguen la detección e identificación del contaminante en las muestras.

El análisis mediante GC-TOF MS no ha permitido detectar ningún compuesto relevante desde el punto de vista medioambiental, ni en modo de trabajo *post-target* ni en modo *non-target*. Ello significa que ninguno de los compuestos investigados, todos

volátiles y/o semivolátiles y de baja polaridad, se encuentra en las aguas a niveles de concentración relevantes, que puedan ser detectados por GC-TOF MS. La gran mayoría de estos compuestos se puede detectar hasta niveles del orden de 0.02-0.1 µg/L en aguas subterráneas y superficiales (Portolés et al, 2011)

Los resultados obtenidos mediante análisis por UHPLC-QTOF MS, utilizando el modo *post-target*, se muestran en la **Tabla 4**. En este caso, los análisis se dirigen hacia compuestos de mayor polaridad, con mayores posibilidades de alcanzar las aguas que los contaminantes apolares analizados mediante cromatografía de gases.

**Tabla 4.** Compuestos identificados mediante *screening* por UHPLC-QTOF MS en las aguas subterráneas

Compuesto	Muestras						
	1	2	3	4	5	6	7
Simazine	X	X	X	X	-	-	X
Simazine 2-hydroxy	-	X	-	-	-	-	X
Terbuthylazine	X	X	X	X	X	X	X
Terbuthylazine desethyln	X	X	X	-	-	-	X
Terbuthylazine 2-hydroxy	-	X	X	X	-	X	X
Terbuthylazine desethyl 2-hydroxy	-	X	-	-	-	-	-
Terbumeton	X	X	X	-	-	-	X
Terbumeton desethyl	X	X	X	-	-	-	-
Terbutryn	-	X	-	-	-	-	-
Terbutryn desethyl	-	X	-	-	-	-	-
Atrazine	X	X	X	-	-	-	X
Desethylatrazine (DEA)	-	X	X	-	-	-	X
Atrazine 2-hydroxy	-	X	X	-	-	-	-
Deisopropylatrazine (DIA)	-	X	X	-	-	-	X
Carbendazim	X	X	-	-	-	-	-
Bromacilo	-	X	-	-	-	-	X
Diuron	-	-	X	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	X	-	-	-
Methylparaben	X	X	X	X	X	X	X
Ethylparaben	-	-	-	X	X	X	X
Propylparaben	X	X	X	X	X	X	X
Buthylparaben	X	-	X	X	X	-	X

Los resultados obtenidos muestran que los compuestos más frecuentemente detectados en las aguas han sido plaguicidas, habiéndose identificado también algunos de sus productos de transformación (TPs) y/o metabolitos. Esto parece lógico teniendo en cuenta que nos encontramos en un entorno agrícola, en el que el uso de

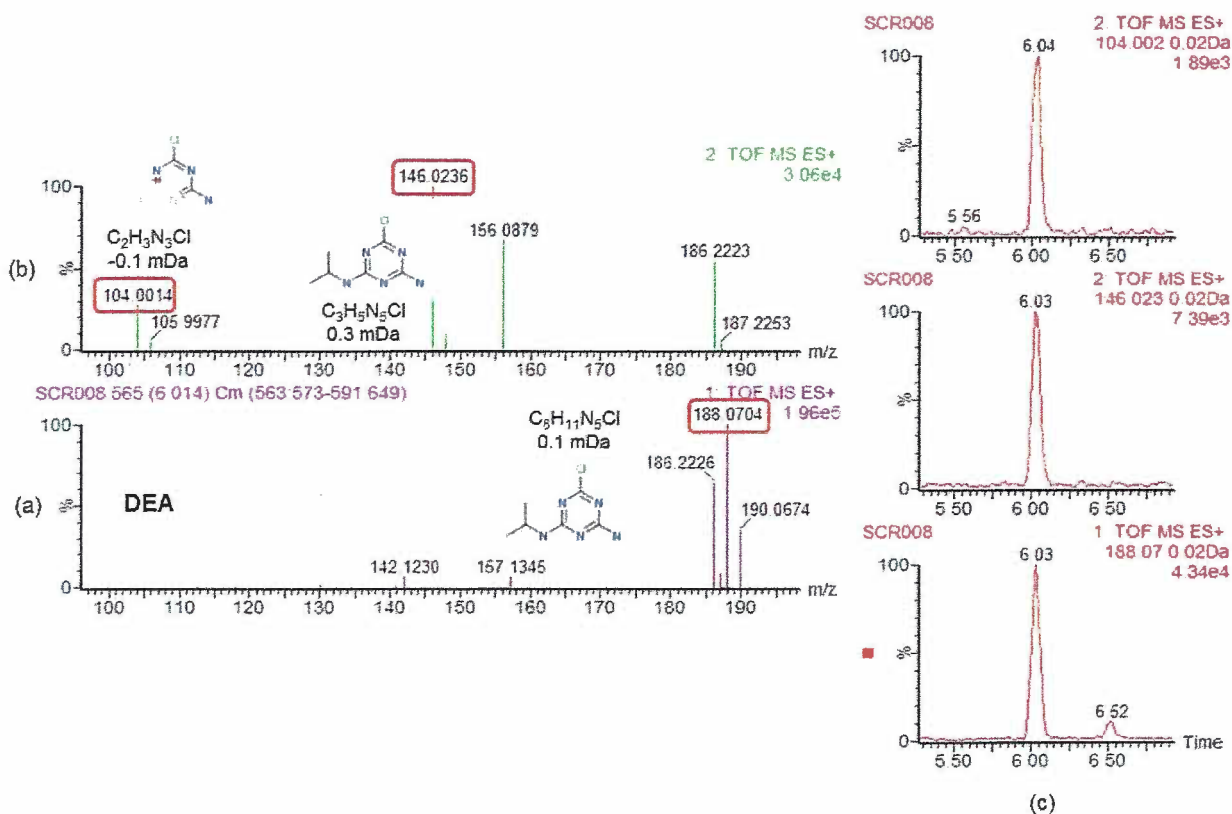
fitosanitarios es elevado. Asimismo, se han detectado cuatro compuestos de la familia de los parabenos.

Por lo que respecta a plaguicidas, mediante el *screening* por UHPLC-QTOF MS se identificaron un total de 18 plaguicidas y TPs/metabolitos. Los compuestos detectados en las muestras analizadas fueron principalmente herbicidas (fenilureas, triazinas y uracilos), el fungicida *carbendazima* y el insecticida *imidacloprid*. Entre los herbicidas de la familia de las triazinas, la *terbutilazina* y la *simazina* fueron los más frecuentemente encontrados (en cinco y siete muestras, respectivamente). El *diuron* es un herbicida del grupo de las fenilureas, ampliamente utilizado en la Comunidad Valenciana, y fue detectado únicamente en una muestra (muestra 3, Pozo Sabater 1). El fungicida *carbendazima* fue detectado en dos muestras de agua subterránea y el insecticida *imidacloprid* tan sólo en una muestra también de agua subterránea.

Las dos muestras de agua superficial (5 y 6) mostraron menos positivos de plaguicidas en comparación con las muestras de aguas subterráneas analizadas. Así, en las aguas del Río Mijares únicamente se detectó el herbicida *terbutilazina*.

Los cuatro derivados *parabenos* (*metil-*, *etil-*, *propil-* y *butil-*) fueron detectados en casi todas las muestras analizadas, lo cual podría esperarse puesto que son compuestos químicos utilizados habitualmente en las industrias cosmética y farmacéutica, así como conservantes de muchas fórmulas químicas, y su presencia en las aguas es relativamente frecuente.

Como ejemplo, la **Figura 1** muestra un positivo de *desetil-atrazina* (DEA) en agua del Pozo Sabater 1 detectado mediante *screening* por UHPLC-QTOF MS.



**Figura 1.** Identificación de *desetil-atrazina (DEA)* en el análisis por UHPLC-QTOF MS de la muestra de agua 3 (Pozo Sabater 1). (a) Espectro LE correspondiente a *DEA*. (b) Espectro HE correspondiente a *DEA* y justificación de sus fragmentos utilizando el software MassFragment. (c) XICs a una ventana de masa de 20 mDa para la molécula protonada en LE y diferentes iones observados en la función HE.

### 4.3. Análisis mediante UHPLC-MS/MS

El procedimiento multi-residual basado en UHPLC-MS/MS con analizador QqQ fue aplicado adicionalmente al análisis de las siete muestras de aguas con el fin de determinar los aproximadamente 40 plaguicidas investigados en esta metodología. En este caso, los análisis llevados a cabo han sido de tipo cuantitativo.

La **Tabla 5** muestra los resultados de los positivos encontrados mediante UHPLC-MS/MS.

**Tabla 5.** Resultados obtenidos ( $\mu\text{g/L}$ ) en el análisis de las muestras de agua mediante UHPLC-MS/MS

Compuesto	1	2	3	4	5	6	7
<b>Plaguicidas</b>							
Bromacil	-	<i>d</i>	-	-	-	-	<i>d</i>
Carbendazim	<i>d</i>	-	-	-	-	-	-
Diuron	-	-	<i>d</i>	-	-	-	-
MCPA	-	<i>d</i>	-	-	-	-	-
Simazine	-	<i>d</i>	<i>d</i>	-	-	-	<i>d</i>
Terbuthylazine	-	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
Atrazine	<i>d</i>	-	<i>d</i>	-	-	-	<i>d</i>
Isoproturon	<i>d</i>	-	-	-	-	-	-
Pyridaphenthion	<i>d</i>	-	-	-	-	-	-
Metolachlor	<i>d</i>	-	-	-	-	-	-
Terbutryn	-	<i>d</i>	<i>d</i>	-	-	-	-
Pirimicarb	<i>d</i>	-	-	-	-	-	-
Terbumeton	-	<i>d</i>	<i>d</i>	-	-	-	<i>d</i>

*d*, detectado (concentración < 0.025  $\mu\text{g/L}$ )

Como puede observarse, de los 39 plaguicidas investigados en la metodología basada en triple cuadrupolo se detectaron un total de 13 compuestos, en todas las muestras a bajos niveles de concentración. En ningún caso ha sido posible la cuantificación de los compuestos detectados, al encontrarse por debajo del LOQ del método (0.025  $\mu\text{g/L}$ ). La mayoría de resultados obtenidos están de acuerdo y confirman los positivos encontrados mediante el método basado en TOF MS, siendo de nuevo el herbicida *terbutilazina* uno de los más frecuentemente detectados mediante la metodología por triple cuadrupolo.

Como ejemplo, las **Figuras 2 y 3** muestran los positivos encontrados en el agua del Piezómetro Aguas Arriba (muestra 1) y del Pozo Ntra. Sra. de los Desamparados (muestra 2) mediante UHPLC-MS/MS.



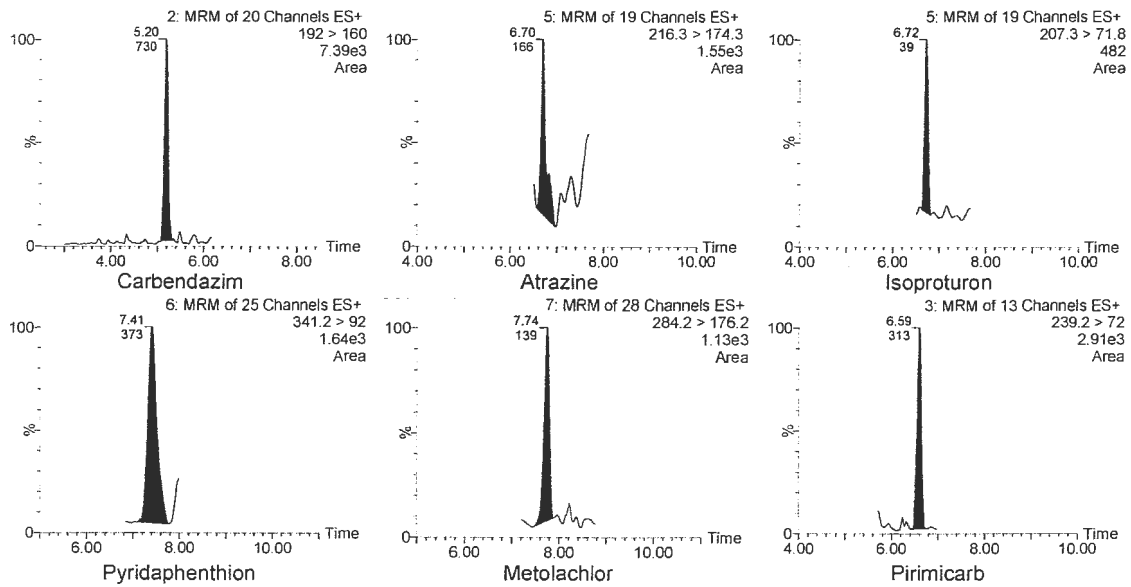


Figura 2. Positivos encontrados en la muestra de agua 1 (Piezómetro Aguas Arriba) en el análisis por UHPLC-MS/MS

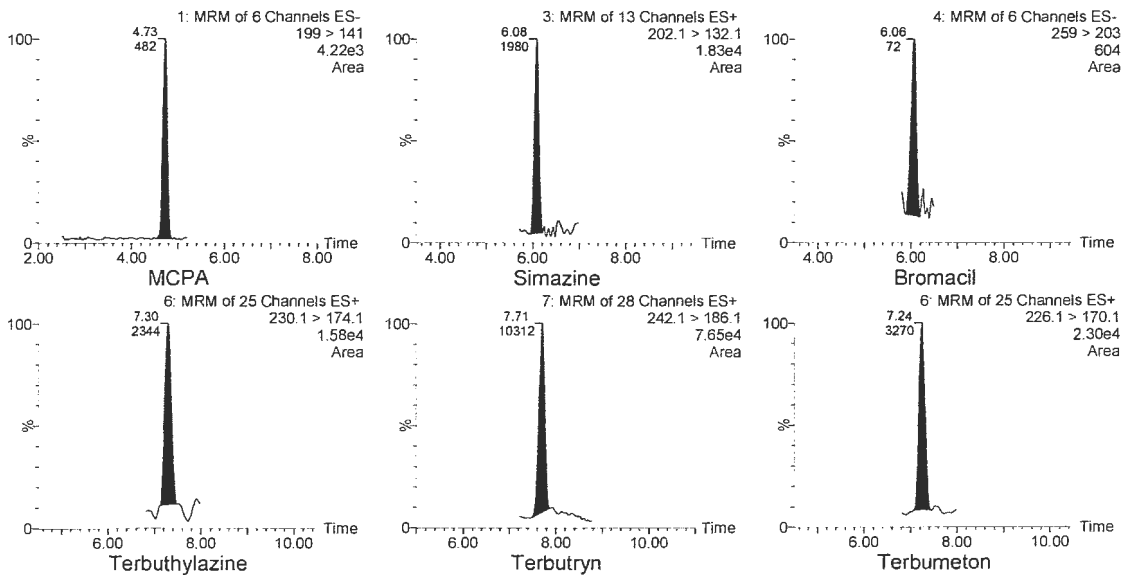


Figura 3. Positivos encontrados en la muestra de agua 2 (Pozo Ntra. Sra. de los Desamparados) en el análisis por UHPLC-MS/MS

Los resultados obtenidos en estos análisis indican que la contaminación observada en las aguas del entorno de la planta de Reciplasa no parece elevada. Los contaminantes más frecuentemente detectados han sido los plaguicidas, lo cual es esperable en un entorno predominante agrícola, como el de la zona.

## 5. REFERENCIAS

- Díaz, R., Ibáñez M., Sancho J.V., Hernández F. (2012), *Target and non-target screening strategies for organic contaminants, residues and illicit substances in food, environmental and human biological samples by UHPLC-QTOF MS*, Anal. Methods, **4** 196
- European Commission Decision 2002/657/EC (12<sup>th</sup> August 2002), Off. J. Eur. Commun. L221
- Hernández F., Portolés T., Pitarch E., López F.J. (2007) *Target and nontarget screening of organic micro pollutants in water by solid-phase microextraction combined with gas chromatography / high resolution time of flight mass spectrometry*, Anal. Chem., **79** 9494
- Marín J.M., Gracia-Lor E., Sancho J.V., López F.J., Hernández F. (2009), *Application of ultra high pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to the determination of multi-class pesticides in environmental and wastewaters samples. Study of matrix effects*, J. Chromatogr. A, **1216** 1410
- Pitarch E., Portolés T., Marín J.M., Ibáñez M., Albarrán F., Hernández F. (2010), *Analytical strategy based on the use of liquid chromatography and gas chromatography with triple-quadrupole and time-of-flight MS analyzers for investigating organic contaminants in wastewater*, Anal. Bioanal. Chem., **397** 2763
- Portolés T., Pitarch E., López F.J., Sancho J.V., Hernández F. (2007) *Methodical approach for the use of GC-TOF MS for screening and confirmation of organic pollutants in environmental water*, J. Mass Spectrom., **42** 1175
- Portolés T., Pitarch E., López F.J., Hernández F. (2011) *Development and validation of a rapid and wide-scope qualitative screening method for detection and identification of organic pollutants in natural water and wastewater by gas chromatography time-of-flight mass spectrometry*, J. Chromatogr. A, **1218** 303

**ANEXO 1.**

Mapa aéreo de los puntos de muestreo en el entorno de la planta RECIPLASA S.A.



1 km  
1 mi