UNIVERSITAT JAUME I

Institut Universitari de Plaguicides i Aigües

INVESTIGACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUAS DEL ENTORNO DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS DEL TÉRMINO MUNICIPAL DE ONDA (2017)

Convenio de colaboración RECIPLASA-UJI

Informe Seguimiento

Octubre, 2017

Dr. Félix Hernández Hernández

Dra. Elena Pitarch Arquimbau

INDICE

1. INTRODUCCIÓN 3

2. METODOLOGÍA CUANTITATIVA BASADA EN UHPLC-MS/MS (QqQ) 4

2.1. Instrumentación 4

2.2. Tratamiento de muestra 4

3. METODOLOGÍAS CUANTITATIVAS BASADAS EN GC-MS/MS (QqQ) 6

3.1. Instrumentación 6

3.2. Tratamiento de muestra 12

4. ANÁLISIS DE MUESTRAS 13

4.1. Toma de muestras 13

4.2. Resultados obtenidos mediante la metodología UHPLC-MS/MS (QqQ) 15

4.3. Resultados obtenidos mediante las metodologías GC-MS/MS (QqQ) 21

5. CONCLUSIONES 27

6. REFERENCIAS 29

1. INTRODUCCIÓN

En este Informe de Seguimiento se resumen los resultados 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 aguas del entorno de la Planta de Tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos del término municipal de Onda (2017)".

La metodología aplicada en el presente estudio se basa en estrategias analíticas desarrolladas en nuestro laboratorio para llevar a cabo la investigación de contaminantes orgánicos en aguas superficiales y subterráneas procedentes del entorno de la planta de compostaje Reciplasa (Pitarch, 2016).

El trabajo se ha centrado, principalmente, en la aplicación de métodos de tipo cuantitativo. Para ello, se han usado dos técnicas complementarias, como son la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía de líquidos (UHPLC), ambas acopladas a espectrometría de masas en tándem (MS/MS) con analizador de triple cuadrupolo (QqQ).

Por un lado, los análisis mediante UHPLC permiten determinar los niveles de concentración de 38 compuestos seleccionados, entre los que destacan mayoritariamente plaguicidas, por ser los que más frecuentemente se detectaron en estudios anteriores (Pitarch, 2016), algunos fármacos, por su actual interés como nuevos contaminantes emergentes en el medio ambiente (Boix, 2015), y el metabolito mayoritario de la cocaína, la *benzoylecgonine*, que se detecta con frecuencia en las aguas residuales de origen urbano (Bijlsma, 2014).

Por otro lado, las dos metodologías de GC aplicadas permiten determinar la presencia de 14 retardantes de llama, tipo Difeni-Eter Polibromados (PBDEs) y los niveles de concentración de 7 Bifenilos Policlorados (PCBs), 18 Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAHs) y 16 plaguicidas.

En los apartados siguientes se resume la metodología analítica y los resultados obtenidos en el análisis de las muestras de aguas tomadas en el entorno de la planta de Reciplasa (7 subterráneas y 2 superficiales) en la primera campaña de muestreo llevada a cabo en Mayo de 2017.

2. METODOLOGÍA CUANTITATIVA BASADA EN UHPLC-MS/MS (QqQ)

En el presente trabajo se ha aplicado un método cuantitativo basado en UHPLC-MS/MS con analizador QqQ, en modo de ionización *Selected Reaction Monitoring* (SRM), diseñado, principalmente, para la detección de plaguicidas y fármacos. Éste, es un procedimiento basado en la inyección directa de la muestra, que permite la determinación de 38 compuestos orgánicos previamente seleccionados: 14 fármacos, 23 plaguicidas y el metabolito principal de la cocaína. El objetivo es detectar y cuantificar los contaminantes, a los bajos niveles de concentración a los que están presentes, en las muestras de aguas analizadas.

La excelente sensibilidad y selectividad alcanzadas con la moderna instrumentación analítica usada en este proyecto, han permitido la inyección directa de las muestras de agua, sin ningún tipo de tratamiento/pre-concentración previo, con lo cual se minimizan notablemente los potenciales errores analíticos asociados a la etapa de tratamiento de muestra.

2.1. Instrumentación

Los análisis mediante UHPLC-MS/MS se han llevado a cabo utilizando un sistema UPLC Waters Acquity (Waters, Milford, MA., USA) acoplado a un espectrómetro de masas con analizador de triple cuadrupolo (TQS, Waters Micromass, Manchester, UK) utilizando la interfase electrospray (ESI) (Boix, 2015).

La **Tabla 1** muestra los parámetros utilizados en el método cuantitativo adquiriendo en modo SRM. Se muestran: el tiempo de retención (Rt), el modo de ionización (ESI), la energía de cono y, además, las dos transiciones seleccionadas, tanto la de cuantificación (Q) como la de confirmación (q) y las respectivas energías de colisión. Dicha tabla también muestra los límites de cuantificación (LOQs) para diversos analitos.

2.2. Tratamiento de muestra

En el procedimiento por inyección directa, se centrifugaron 2 mL de agua a 12.000 rpm durante 10 min. Posteriormente, en un vial de inyección se añadieron a 950 μL de agua centrifugada, 50 μL de una disolución de patrones internos marcados isotópicamente (ILIS) de concentración 1 ng/mL. Finalmente, 100 μL se inyectaron en el sistema UHPLC-MS/MS.

Tabla 1. Condiciones cromatográficas del método UHPLC-MS/MS para los compuestos seleccionados. Se muestran los límites de cuantificación (LOQ) para diversos analitos

Compuesto	Rt (min)	ESI	Cono (V)	Transición Q	E.C. (eV)	Transición q1	E. C. (eV)	LOQ (ng/L)
Acetaminophen	1.99	ES+	10	152>110	15	152>65	25	3.7
Bezafibrate	6.01	ES-	10	360>274	20	360>154	25	3.5
Carbamazepine	5.24	ES+	10	237>194	20	237>192	20	2.2
Diclofenac	6.77	ES-	10	294>250	10	294>214	20	2.0
Gemfibrozil	7.39	ES-	10	249>121	20	249>127	10	2.0
Iopromide	2.25	ES+	10	791.6>558.7	25	791.6>572.5	25	18
Irbesartan	6.20	ES+	10	429>207	25	429>195	20	2.0
Metoprolol	3.61	ES+	10	268.3>74.2	20	268.3>116.2	15	4.1
Pantoprazole	5.10	ES+	10	384>200	10	384>138	25	4.8
Phenazone	3.36	ES+	10	189.3>58.3	15	189.3>131.2	15	2.0
Primidone	3.75	ES+	10	219.2>162.3	10	219.2>91.3	20	2.7
Trimethoprim	2.81	ES+	10	291>123	25	291>230	20	2.5
Valsartan	6.20	ES+	10	436>207	25	436>235	15	3.0
Venlafaxine	4.47	ES+	10	278>58	15	278>260	10	1.0
Atrazine	5.56	ES+	50	216.1 > 174.1	20	216.1 > 96.2	25	<1*
Atrazine-desethyl(DEA)	3.99	ES+	10	188.3>146.3	15	188.3>104.2	25	<1*
Atrazine-desisopropyl(DIA)	3.14	ES+	10	174.3>132.2	15	174.3>96.3	15	<1*
Bromacil	5.20	ES-	45	259.0 > 203.0	20	261.0 > 205.0	20	<1*
Carbaryl	5.20	ES+	30	202.0 > 145.1	20	202.0 > 127.2	30	<1*
Carbofuran	4.98	ES+	30	222.2 > 165.3	15	222.2 > 123.2	20	<1*
Diuron	5.73	ES+	30	233.1 > 72.2	20	233.1 > 160.1	20	<1*
Imazalil	5.58	ES+	30	298.1 > 159.0	20	298.1 > 256.0	20	<1*
Imidacloprid	3.40	ES+	20	256.1 > 209.2	10	256.1 > 175.1	10	<1*
Isoproturon	4.74	ES+	20	207.2 > 72.2	20	207.2 > 134.2	20	<1*
Metalaxyl	5.68	ES+	35	280.1 > 220.1	15	280.1 > 160.1	25	<1*
Metolachlor	6.68	ES+	50	284.2 > 252.0	15	284.2 > 176.1	25	<1*
Pirimicarb	5.16	ES+	20	239.2 > 182.2	20	239.2 > 109.2	20	<1*
Pyridaphention	6.41	ES+	20	340.9 > 189.2	20	340.9 > 205.2	20	<1*
Simazine	4.88	ES+	10	202.3>132.1	15	202.3>124.2	15	<1*
Terbacil	5.06	ES-	40	215.2 > 159.1	15	217.2 > 75.0	30	<1*
Terbumetone	5.86	ES+	50	226.0 > 170.2	20	226.0 > 161.1	15	<1*
Terbumetone desethyl	4.72	ES+	50	198.3 > 142.2	15	198.3 > 86.1	20	<1*
Terbuthylazine	6.16	ES+	10	230.3>174.2	15	230.3>104.2	25	<1*
Terbuthylazine 2-hidroxy	3.99	ES+	30	212.2 > 156.1	15	212.2 > 86.1	20	<1*
Terbuthylazine desethyl	5.17	ES+	20	202.2 > 145.9	25	202.2 > 79.0	25	<1*
Terbutryn	6.53	ES+	30	242.1 > 91.2	30	242.1 > 186.2	30	<1*
Thiabendazole	3.70	ES+	20	202.1 > 131.2	40	202.1 > 175.1	40	<1*
Benzoylecgonine	3.27	ES+	10	290>168	15	290>105	25	2.3

Rt: Tiempo de retención, E.C.: Energía de colisión, Q: transición de cuantificación, q: transición de confirmación

* Se ha tomado el punto más bajo de la recta de calibrado ya que el LOQ no está disponible

3. METODOLOGÍAS BASADAS EN GC-MS/MS (QqQ)

El estudio se ha completado con análisis realizados mediante dos métodos basados en GC-MS/MS con analizador QqQ; con el objetivo de determinar aquellos compuestos para los que la cromatografía de líquidos se ve más limitada. Se trata de compuestos volátiles, de menor polaridad y/o estables térmicamente.

Ambos métodos requieren un tratamiento previo de la muestra mediante extracción en fase sólida (SPE). El primero de ellos, es un procedimiento diseñado principalmente para la detección e identificación de 14 PBDEs y cuantificación de 7 PCBs. Mientras que el segundo método se basa en la detección y la cuantificación de 18 PAHs y 16 plaguicidas.

3.1. Instrumentación

A continuación, se resumen brevemente los parámetros instrumentales empleados:

CROMATÓGRAFO DE GASES Agilent 7890A (Agilent Technologies Inc, Palo Alto, CA, USA) equipado con autosampler Agilent 7693A.

1. *ANÁLISIS DE PBDEs y PCBs*:

- Flujo gas portador: 7 mL/min
- Volumen de inyección: 1 µL, en modo pulsed splitless (50 psi)
- Columna: Sílice fundida Zebron Semivolatiles (20 m x 0.18 mm x 0.18 µm) (Phenomenex, Torrance, CA, USA)
- Temperatura inyector: 280 ºC
- Gradiente de temperatura: 80 ºC; 15 ºC/min to 320 ºC; 2.5 min). Tiempo total 19.5 min
- Temperatura interfase: 320 ºC

2. *ANÁLISIS DE PAHs y plaguicidas:*

- Flujo gas portador: 2 mL/min (23 min), rampa de 4 mL/min hasta 6 mL/min (3 min)
- Volumen de inyección: 1 µL, en modo pulsed splitless (50 psi)
- Columna: Sílice fundida DB-1HT (15 m; 0.25 mm i.d., 0.10 µm f.t.) (J&W Scientific, Folson, CA, USA)
- Temperatura inyector: 280 ºC
- Gradiente de temperatura: 70 ºC (1 min); 20 ºC/min a 230 ºC; 5ºC/min 320ºC Tiempo total 27 min
- Temperatura interfase: 320 ºC

ESPECTRÓMETRO DE MASAS TRIPLE CUADRUPOLO (XEVO TQ-S, Waters)

Modo SRM: Dwell time automático (9-46 ms)
Gas auxiliar: N_2 a 250 L/h
Gas makeup: N_2 a 300 mL/min
Gas de cono: N_2 a 170 L/h
Temperatura fuente: 150 ºC
Corona pin: 1.6 µA
Modificador: sin modificador en análisis 1; H_2O en análisis 2

Las **Tablas 2 y 3** muestran los parámetros utilizados en los métodos GC-MS/MS adquiriendo en modo SRM: tiempo de retención (Rt), energía de cono, las transiciones seleccionadas (cuantificación (Q) y confirmación (q)) y las energías de colisión óptimas.

Tabla 2. Condiciones cromatográficas del método cualitativo GC-MS/MS para los PBDEs seleccionados

Compuesto	Rt (min)		Ion precursor (*m/z*)	Ion producto (*m/z*)	E.C. (eV)	Pérdida
BDE 28	3.7		403.8	246	20	$-Br_2$
				139	30	$-CBr_3O$
		Q	**405.8**	**246**	**20**	**$-Br_2$**
				139	30	$-CBr_3O$
			407.8	248	20	$-Br_2$
				139	30	$-CBr_3O$
BDE 47	4.8		481.6	323.8	20	$-Br_2$
BDE 66	5.0		483.6	323.8	20	$-Br_2$
				217	60	$-CBr_3O$
		Q	**485.6**	**325.8**	**20**	**$-Br_2$**
				219	50	$-CBr_3O$
				138	60	$-CBr_4O$
BDE 100	5.6		561.5	244	50	$-Br_4$
BDE 99	5.8			137.1	60	$-CBr_5O$
BDE 85	6.1		563.5	403.7	30	$-Br_2$
				296.9	50	$-CBr_3O$
		Q	**565.5**	**405.7**	**30**	**$-Br_2$**
				296.9	50	$-CBr_3O$
BDE 154	6.4		639.4	372.8	50	$-CBr_3O$
BDE 153	6.7			321.8	60	$-Br_4$
			641.4	481.6	30	$-Br_2$
				374.8	50	$-CBr_3O$
		Q	**643.4**	**483.6**	**30**	**$-Br_2$**
				217	60	$-CBr_5O$
BDE 184	7.3		719.3	452.7	60	$-CBr_3O$
BDE 183	7.4			401.8	60	$-Br_4$
BDE 191	7.6		721.3	561.7	30	$-Br_2$
				454.7	60	$-CBr_3O$
		Q	**723.3**	**563.5**	**30**	**$-Br_2$**
				454.7	60	$-CBr_3O$
BDE 197	8.3		797.2	530.6	60	$-CBr_3O$
BDE 196	8.5			479.9	60	$-Br_4$
			799.2	639.5	30	$-Br_2$
				532.5	60	$-CBr_3O$
		Q	**801.3**	**641.8**	**30**	**$-Br_2$**
				534.5	60	$-CBr_3O$
BDE 209	9.7		955	795.2	30	$-Br_2$
				637.4	60	$-Br_4$
			957	797.2	30	$-Br_2$
				637.4	60	$-Br_4$
		Q	**959**	**799.2**	**30**	**$-Br_2$**
				639.3	60	$-Br_4$

Rt: Tiempo de retención, E.C.: Energía de colisión

Tabla 3. Condiciones cromatográficas del método cuantitativo GC-MS/MS para los PCBs, PAHs y plaguicidas. Se muestran los LOQs

Compuesto	Window (min)	Rt (min)		Cono (V)	Transición Q	E.C. (eV)	LOQ (ng/L)
Naphthalene-d8	5-7	5.53	Q	20	136 > 134.1	30	-
Naphthalene		5.55	Q	20	129 > 128.1	20	25
			q1	20	129 > 126.8	20	
			q2	20	128 > 102.1	20	
			q3	20	129 > 103	20	
			q4	20	129 > 79	20	
Propham	7-8.2	7.26	Q	20	138 > 120	10	0.8
			q1	20	138 > 77	30	
			q2	20	138 > 92	10	
Acenaphthylene-d8		7.65	Q	20	160 > 158.3	30	-
Acenaphthylene		7.66	Q	20	153 > 152	20	25
			q1	20	152 > 126.1	30	
			q2	20	153 > 125.9	30	
			q3	20	153>150.1	50	
Acenaphtene		7.82	Q	20	155 > 153	20	25
			q1	20	154 > 153	20	
			q2	20	155 > 154	20	
			q3	20	155 >129.2	20	
			q4	20	155 > 128	30	
2-phenylphenol		7.93	Q	20	171 > 153	20	1.0
			q1	20	171 > 151	30	
			q2	20	171 > 152	30	
Fluorene	8.2-9.5	8.42	Q	20	167>165.1	20	25
			q1	20	167 > 152	20	
			q2	20	166 > 165.1	20	
			q3	20	167 > 166	20	
			q4	20	167 > 115	30	
Chlorpropham		8.43	Q	20	172 > 154	10	0.25
			q1	20	172 > 111	20	
			q2	20	172 > 126	20	
Diphenylamine	8.2-9.5	8.72	Q	20	170 > 93	30	50
			q1	20	169 > 168	20	
			q2	20	170 > 153	20	
			q3	20	170 > 152	20	
			q4	20	170 > 168	30	
HCB 13C6		8.86	Q	20	292 > 222	40	-
Atrazine-d5		9.23	Q	20	221 >179	20	-
Simazine-d5		9.34	Q	20	207 > 137	20	-
Dimethoate	9.5-11.1	9.72	Q	20	230 > 125	20	0.25
			q1	20	230 >171	10	
			q2	20	230 > 199	10	
Phenanthrene-d10		9.81	Q	20	188 > 186.4	20	-
Phenanthrene		9.85	Q	20	179 > 178.1	20	25
			q1	20	178 > 152	30	
			q2	20	179 > 152.1	30	
			q3	20	179 > 176.1	40	
			q4	20	179 > 176.7	30	
Anthracene		9.88	Q	20	179 > 178	20	25
			q1	20	178 > 152	30	
			q2	20	179 > 152.1	30	
			q3	20	179 > 176.1	50	
			q4	20	179 > 176.7	30	
PCB-28		9.98	Q	20	256 > 186	30	25
			q1	20	256 > 151	40	
			q2	20	256 > 221	20	
Chlorpyrifos-methyl		10.25	Q	20	322 > 125	20	0.1
			q1	20	322 > 290	10	
			q2	20	322 > 212	30	
			q3	20	322 > 177	40	
PCB-52		10.39	Q	20	290 > 220	30	25
			q1	20	292 >220	30	
			q2	20	292 > 257	20	
			q3	20	292 > 150	50	

Tabla 3. (Cont.) Condiciones cromatográficas del método cuantitativo GC-MS/MS para los PCBs, PAHs y plaguicidas. Se muestran los LOQs

Compuesto	Window (min)	Rt (min)		Cono (V)	Transición Q	E.C. (eV)	LOQ (ng/L)
Parathion-methyl	9.5-11.1	10.4	Q	20	264 > 232	20	0.07
			q1	20	264 > 125	30	
			q2	20	264 > 155	30	
Fipronil		10.54	Q	20	437 > 368	20	0.1
			q1	20	437 > 255	0	
			q2	20	437 > 315	30	
Chlorpyrifos-ethyl		10.56	Q	20	350 > 198	20	0.2
			q1	20	350 > 294	10	
			q2	20	350 >322	10	
Procymidone	11.1-12.95	11.54	Q	20	284 > 256	20	0.1
			q1	20	284 > 186	30	
			q2	20	284 > 228	20	
PCB-101		11.69	Q	20	324 > 254	40	25
			q1	20	326 > 256	40	
			q2	20	326 > 291	20	
			q3	20	326 > 184	50	
Oxyfluorfen		11.98	Q	20	362 > 316	10	0.06
			q1	20	362 > 237	20	
			q2	20	362 > 334	10	
Fluoranthene-d10		12.17	Q	20	212.2 > 210.3	30	-
Fluoranthene		12.22	Q	20	203 >202.1	30	25
			q1	20	203 > 200	40	
			q2	20	202 > 200.8	30	
			q3	20	203 > 152	50	
			q4	20	203 > 175.9	50	
Pyrene-d10	12.95-13.65	12.93	Q	20	212.2 >210.3	30	-
Pyrene		12.97	Q	20	203 >202.2	30	25
			q1	20	203 > 200.8	40	
			q2	20	203 > 200	50	
			q3	20	202 > 200.8	30	
			q4	20	203 > 176.1	50	

Compuesto	Window (min)	Rt (min)		Cono (V)	Transición Q	E.C. (eV)	LOQ (ng/L)
PCB-118	12.95-13.65	13.03	Q	20	326 > 256	40	25
			q1	20	324 > 254	40	
			q2	20	326 > 184	50	
			q3	20	326 > 291	20	
PCB-153		13.28	Q	20	360 > 290	40	25
			q1	20	360 > 218	60	
			q2	20	360 > 325	20	
			q3	20	358 > 253	50	
PCB-153 13C12		13.27	Q	20	376 > 306	40	-
B(c)F	13.65-15.2	13.98	Q	20	217 > 202	30	25
			q1	20	216 > 215	30	
			q2	20	217 > 215	30	
			q3	20	217 > 215.9	20	
			q4	20	217 > 200.1	40	
Diflufenican		14	Q	20	395 > 266	20	0.2
			q1	20	395 > 238	30	
			q2	20	395 > 246	30	
Propiconazole		14.17	Q	20	342 > 159	20	0.4
			q1	20	342 > 187	20	
			q2	20	342 > 256	10	
PCB-138		14.27	Q	20	360 > 290	40	25
			q1	20	360 > 325	20	
			q2	20	360 > 218	60	
			q3	20	358 > 253	50	
Tebuconazole		14.7	Q	20	308 > 290	10	0.3
			q1	20	308 > 125	40	
			q2	20	308 > 165	20	
			q3	20	308 > 151	20	
Oxadixyl		15.12	Q	20	279 > 219	10	0.05
			q1	20	279 > 117	30	
			q2	20	279 > 132	20	

Tabla 3. (Cont.) Condiciones cromatográficas del método cuantitativo GC-MS/MS para los PCBs, PAHs y plaguicidas. Se muestran los LOQs

Compuesto	Window (min)	Rt (min)		Cono (V)	Transición Q	E.C. (eV)	LOQ (ng/L)
PCB-180	15.2-16.1	15.67	Q	20	394 > 324	30	25
			q1	20	392 > 322	40	
			q2	20	396 > 361	20	
			q3	20	396 > 254	60	
B(a)A	16.1-18	16.8	Q	20	229 > 228	40	25
			q1	20	229 > 226	40	
			q2	20	228 > 226	40	
			q3	20	229 > 226.9	30	
			q4	20	229 > 202.2	30	
Pyriproxifen		17.08	Q	20	322 > 185	20	0.05
			q1	20	322 > 129	30	
			q2	20	322 >227	10	
Chrysene		17.11	Q	20	229 > 227.9	40	25
			q1	20	229 > 226	40	
			q2	20	228 > 226	40	
			q3	20	229 > 227	30	
			q4	20	229 > 202.1	30	
5-MC	18-19.6	18.75	Q	20	243 > 228	30	25
			q1	20	243 > 226.1	40	
			q2	20	242 > 241.1	20	
			q3	20	243 > 202.1	40	
			q4	20	243 > 242	30	
Coumaphos		19.45	Q	20	363 > 227	30	0.05
			q1	20	363 > 211	30	
			q2	20	363 > 307	20	
B(b)F	20.5-21.8	21.06	Q	20	253 > 251.9	30	25
			q1	20	253 > 250.1	50	
			q2	20	252 > 250	40	
			q3	20	253 > 250.8	40	
			q4	20	253 > 226	50	
B(k)F	20.5-21.8	21.16	Q	20	253 > 251.9	30	25
			q1	20	253 > 250.1	50	
			q2	20	252 > 250	40	
			q3	20	253 > 250.8	40	
			q4	20	253 > 226	50	
B(j)F	20.5-21.8	22.28	Q	20	252 > 250	40	25
			q1	20	253 > 251.9	30	
			q2	20	253 > 226	50	
			q3	20	253 > 224.1	60	
			q4	20	253 > 248.6	60	
B(a)P-d12	22.5-23.5	22.75	Q	20	264.3 > 262.3	30	-
B(a)P		22.66	Q	20	253 > 252.1	30	25
			q1	20	253 > 250.2	50	
			q2	20	252 > 250	40	
			q3	20	253 > 226	50	
			q4	20	253 > 250.7	40	
I(1,2,3,cd)P	23.5-25.6	25.19	Q	20	277 > 276.1	30	25
			q1	20	277 > 274.3	50	
			q2	20	276 > 274.1	50	
			q3	20	277 > 275.4	50	
D(a,h)A		25.22	Q	20	279 > 278.1	30	25
			q1	20	279 > 275.9	40	
			q2	20	279 > 263.3	30	
			q3	20	279 > 276.8	40	
B(g,h,i)Pe-d12	25.6-27	25.87	Q	20	288.2 > 286.3	30	-
B(g,h,i)Pe		25.93	Q	20	277 > 276.2	40	25
			q1	20	277 > 274	50	
			q2	20	277 > 275.1	50	
			q3	20	276 > 275.1	50	
			q4	20	277 > 272.7	60	

3.2. Tratamiento de muestra

Las muestras analizadas por las dos metodologías de GC-MS/MS se sometieron a un tratamiento común (Pitarch, 2007), basado en una extracción en fase sólida (SPE) con cartuchos de C_{18} (500 mg). La **Figura 1** resume el procedimiento aplicado. A un aforado de 100mL se añade 100 µL de una disolución patrón de ILIS de 50 ng/mL y se enrasa con la muestra de agua. Este volumen se pasa a través del cartucho SPE, previamente acondicionado con 6 mL de metanol (MeOH), 6 mL de una mezcla acetato de etilo:diclorometano (AcOEt:DCM) (50:50), 6 mL de metanol y 6 mL de agua Milli-Q. Tras cargar la muestra, se lava el cartucho con 3 mL de agua Milli-Q y se deja secar al vacío durante 30 minutos. Los analitos se eluyen con 5 mL de la mezcla AcOEt:DCM (50:50). El extracto final se evapora a sequedad bajo corriente de N_2 (40ºC) y se reconstituye con 1 mL de hexano. Finalmente, se inyecta 1 µL en el sistema GC-MS/MS.

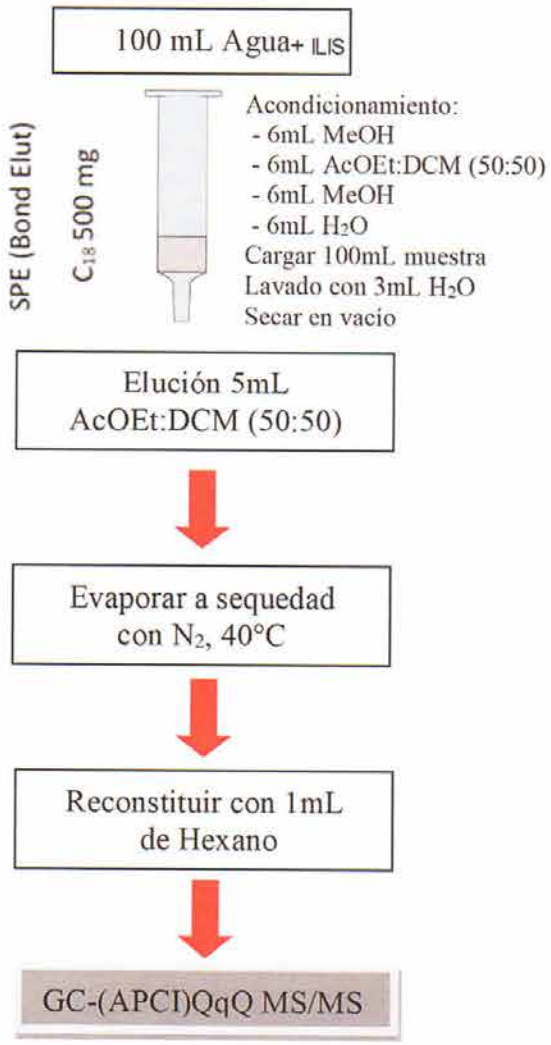

Figura 1. Esquema del tratamiento de muestra aplicado en los análisis mediante GC-MS/MS

4. ANÁLISIS DE MUESTRAS

4.1. Toma de muestras

En este proyecto se han analizado un total de 9 muestras de agua, tanto subterránea como superficial, procedentes de puntos situados en el entorno de la Planta de Tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos del término municipal de Onda (ver **Tabla 4**). Los puntos de muestreo se han seleccionado de modo que permiten 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 la **Figura 2** se muestra un mapa aéreo con la ubicación de los puntos de muestreo.

Las muestras se recogieron en mayo 2017, por, personal especializado de una empresa acreditada para estudios en la realización de interés ambiental (puntos de muestreo 1-4 y 8-9) y por personal del IUPA (puntos de muestreo 5-7). Una vez recibidas las muestras en el laboratorio, se procedió a su congelación a <-18ºC, hasta el momento de los análisis.

Tabla 4. Muestras de aguas tomadas en el entorno de la Planta de Tratamiento Reciplasa

Código Muestra	Punto de muestreo	Localización	Tipo muestra	Fecha recogida
1	1	Piezómetro aguas arriba	Subterránea	19/05/2017
2	2	Piezómetro aguas abajo (zona afino compost)	Subterránea	19/05/2017
3	3	Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda)	Subterránea	19/05/2017
4	4	Piezómetro aguas abajo (balsa de lixiviados)	Subterránea	19/05/2017
5	5	Río Mijares, Central eléctrica	Superficial	30/05/2017
6	6	Río Mijares, Estación de Aforo	Superficial	30/05/2017
7	7	Pozo San Martín de Porres	Subterránea	30/05/2017
8	8	Pozo Sabater I	Subterránea	19/05/2017
9	9	Pozo Sabater II	Subterránea	19/05/2017

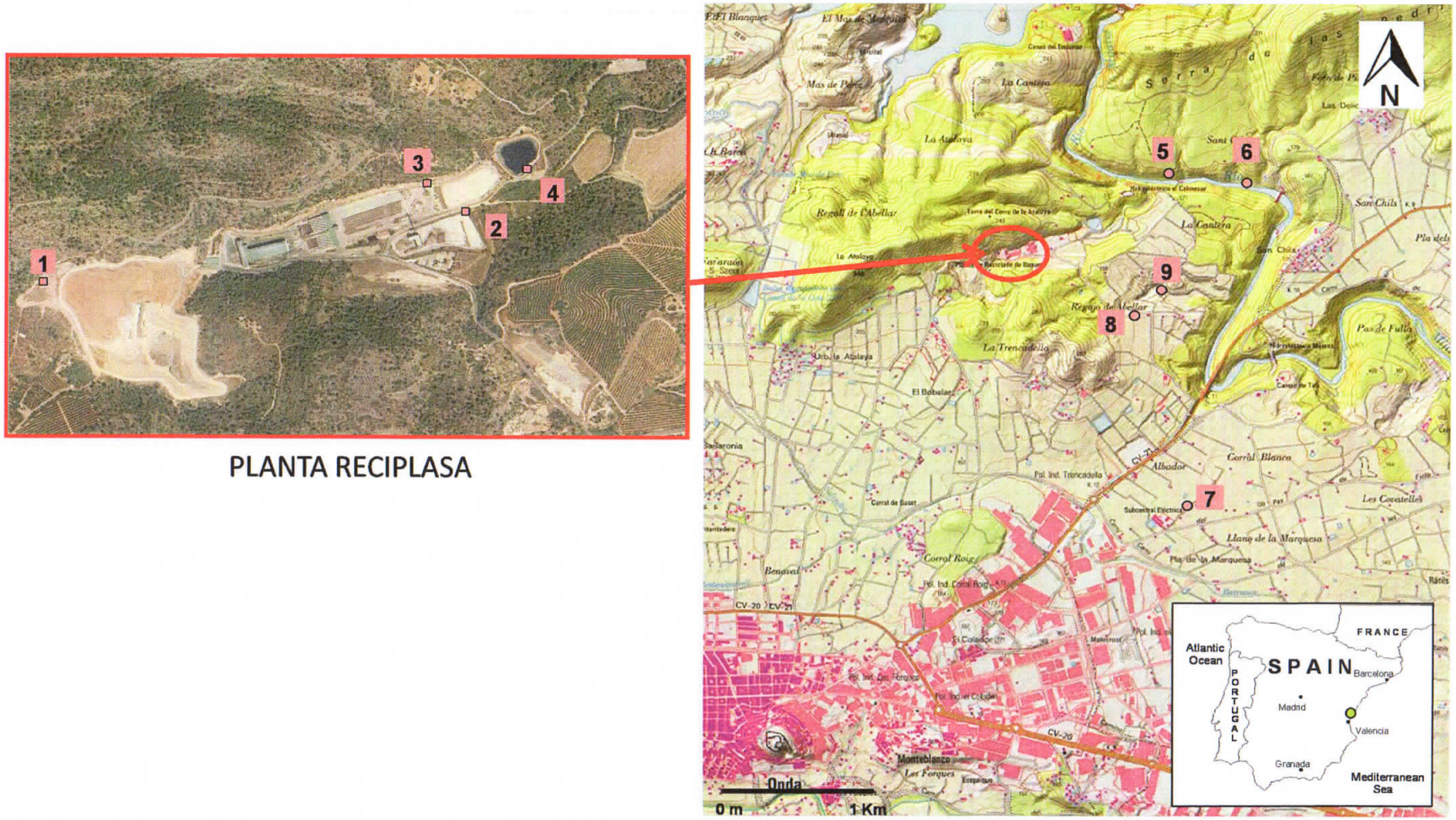

Figura 2. Mapa aéreo de los puntos de muestreo de aguas del entorno de la Planta de Tratamiento Reciplasa

4.2. Resultados obtenidos mediante la metodología UHPLC-MS/MS (QqQ)

Las muestras de agua se sometieron al procedimiento de análisis cuantitativo basado en el uso de UHPLC-MS/MS con el fin de investigar la presencia y los niveles de concentración de 38 contaminantes orgánicos de polaridad media-alta en 9 muestras de agua, tanto subterránea como superficial. La **Tabla 5** muestra los resultados obtenidos mediante dicha metodología.

Debido a la excelente sensibilidad de la técnica instrumental utilizada, se encontró un elevado número de positivos, aunque la mayoría de ellos a muy bajos niveles de concentración (del orden de pocos ng/L). Se detectaron 26 de los 38 compuestos estudiados en las 9 muestras de agua. La mayoría de los positivos correspondieron a plaguicidas, lo que refleja la problemática asociada a su uso en la agricultura.

Aproximadamente, el 38% de las detecciones correspondieron a compuestos que se encontraban a concentraciones inferiores al LOQ o al punto bajo del calibrado (< 1ng/L, no disponible LOQ), por lo que, aunque se pudo confirmar su identidad, no pudieron cuantificarse al encontrarse a niveles extremadamente bajos de concentración. En el caso de plaguicidas, tan sólo el *imidacloprid* en la muestra de agua del Piezómetro aguas abajo (zona afino compost, muestra 2), superó el nivel de concentración de 0.1 µg/L (100 ng/L), con un valor de 468 ng/L (0.468 µg/L). El nivel de 0.1 µg/L suele tomarse como referencia en aguas por tratarse del máximo permitido para plaguicidas en aguas de abastecimiento urbano. En el caso de los fármacos, ninguno de los compuestos estudiados llegó a superar el nivel de referencia de 0.1 µg/L.

Cabe destacar la muestra subterránea 2, Piezómetro aguas abajo (zona afino compost), en la cual se encontró el mayor número de fármacos entre todas las estudiadas, 6 de los 14 incluidos en los análisis. Por otro lado, las aguas subterráneas, muestra 7 (Pozo San Martín de Porres) y la muestra 8 (Pozo Sabater I), son la que contienen mayor número de plaguicidas, 13 y 14 de los 23 incluidos en el método analítico, respectivamente.

En cuanto a los fármacos, el analgésico *phenazone* fue el más frecuentemente detectado (en 4 de 9 muestras). Entre los plaguicidas, cabe destacar la presencia habitual de los herbicidas triazinas y de sus productos de transformación/metabolitos. Entre estos últimos, el compuesto *OH-terbuthylazine* estuvo presente en las 9 muestras analizadas. Otros herbicidas, como *diuron* y *bromacilo* también se detectaron frecuentemente, así como los fungicidas *metalaxil* e *imazalil,* y el insecticida *imidacloprid*, que como se ha indicado anteriormente fue el compuesto que se encontró

a concentración más alta, con 0.47 µg/L en la muestra 2. Por lo que se respecta al metabolito principal de la cocaína, *benzoylecgonine,* se detectó en 3 de las 9 muestras.

Como ejemplo, la **Figura 3** ilustra los positivos encontrados en la muestra 2, agua subterránea correspondiente al Piezómetro aguas abajo (zona afino compost), recogida el 19/05/2017 y analizada mediante UHPLC-MS/MS.

Tabla 5. Resultados de los análisis realizados mediante UHPLC-MS/MS en las aguas subterráneas y superficiales (estas últimas marcadas en gris) recogidas durante la campaña de Mayo de 2017

	Muestras (ng/L)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Acetaminophen	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bezafibrate	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbamazepine	-	40	-	4.9	-	-	-	-	-
Diclofenac	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gemfibrozil	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Iopromide	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Irbesartan	d	d	-	-	-	-	-	-	-
Metoprolol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pantoprazole	-	-	-	-	-	-	-	d	d
Phenazone	-	3.2	2.4	d	-	-	-	d	-
Primidone	-	59	-	11	-	-	-	8.3	-
Trimethoprim	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Valsartan	-	25	-	-	3.0	-	-	-	-
Venlafaxine	-	1.5	-	-	d	d	-	-	-
Atrazine	-	d	1.4	d	-	-	7.0	2.9	-
Atrazine-desethyl	-	-	-	-	-	-	47	d	-
Atrazine-desisopropil	-	-	-	-	-	-	23	29	-
Bromacil	28	-	-	-	19	-	-	19	27
Carbaryl	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	d	-	d	-	-	-	-
DesetTerbumetone	d	5.9	-	-	-	-	57	54	-
DesetTerbuthylazine	-	-	-	d	-	-	10	9.6	d
Diuron	-	-	4.0	-	1.3	-	1.9	2.4	-
Imazalil	d	-		-	d	d	d	d	d
Imidacloprid	-	468	18	-	-	-	2.5	3.1	-
Isoproturon	-	-	d	-	-	-	-	-	-
Metalaxyl	-	28	3.7	3.1	d	-	d	2.8	d
Metolachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OH-Tbza	1.9	63	5.6	d	d	d	1.8	6.7	4.6
Pirimicarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pyridaphention	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Simazine	-	11	7.0	9.1	-	-	14	31	-
Terbacilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Terbumeton	-	-	1.2	-	-	-	d	1.8	-
Terbuthylazine	-	1.4	3.3	1.9	d	-	14	7.5	-
Terbutryn	-	d	d	-	d	-	-	-	-
Thiabendazole	d	-	-	d	1.2	d	-	-	-
Benzoylecgonine	-	24	-	1.9	-	1.6	-	-	-

d: detectado; concentración inferior al LOQ o a 1 ng/L (punto bajo del calibrado), en función del compuesto encontrado

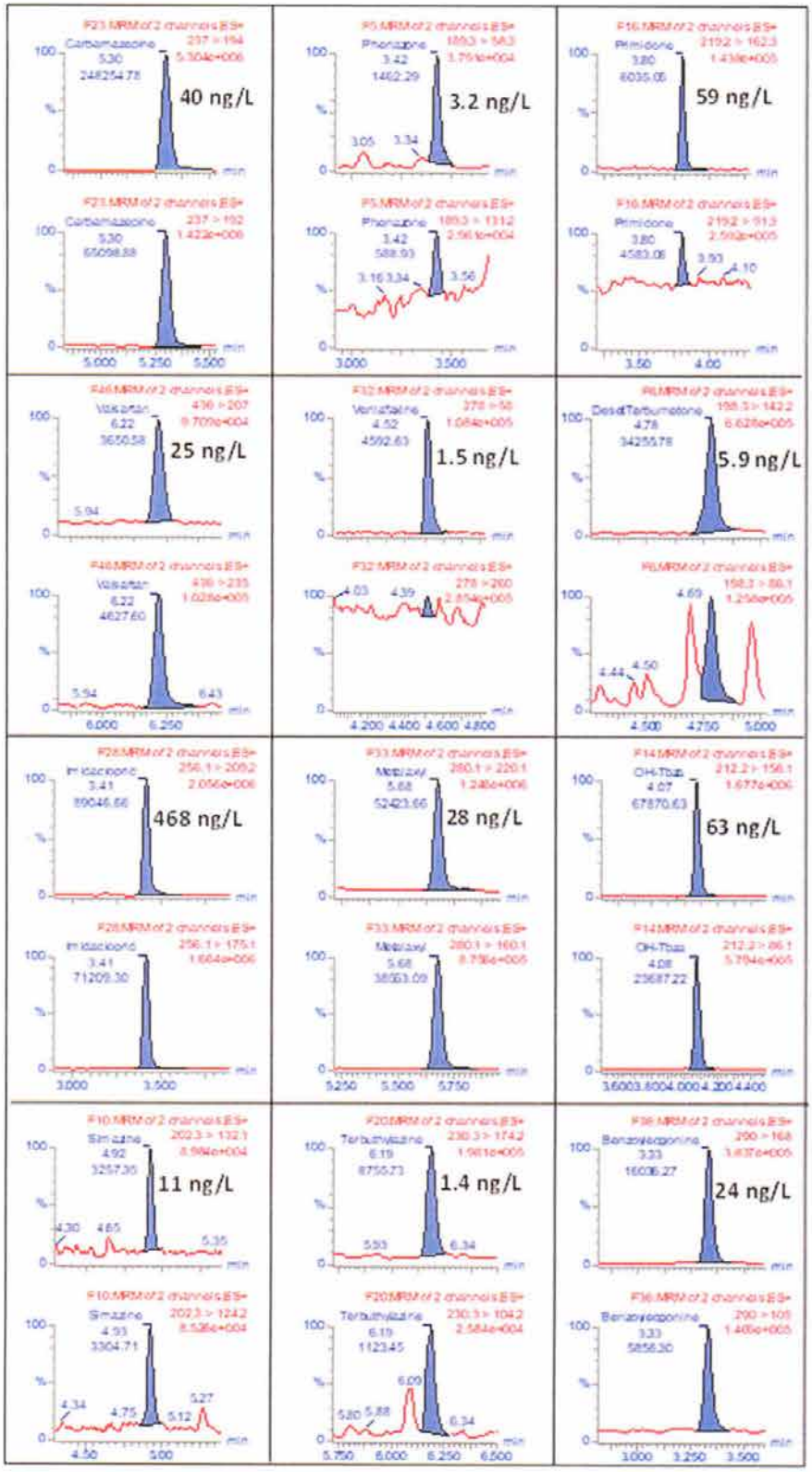

Figura 3. Positivos encontrados en la muestra 2, Piezómetro aguas abajo (zona afino compost), mediante análisis por UHPLC-MS/MS.

Control de calidad de los análisis:

El control de calidad se ha llevado a cabo mediante el análisis de muestras control (Quality Control, QC). Los QC consistieron en muestras reales seleccionadas al azar, que fueron fortificadas a tres niveles de concentración cada una. Se utilizaron en total 3 muestras: 2 de agua superficial y 1 de agua subterránea, todas ellas fortificadas a 10, 100 y 1.000 ng/L. Los 9 QCs preparados se intercalaron a lo largo de la secuencia de análisis y se obtuvieron las recuperaciones de los mismos. En la **Tabla 6** se muestra el valor medio de recuperación obtenido en cada caso, y entre paréntesis se indica el número de muestras QC utilizadas para el cálculo de la recuperación media.

Como puede observarse, la gran mayoría de recuperaciones de los QCs fueron satisfactorias, con valores entre el 60 y el 140% (SANTE, 2015), lo que aporta fiabilidad a los resultados obtenidos. El uso de un elevado número de patrones internos marcados isotópicamente (ILIS) y la ausencia de etapa complejas en el tratamiento de muestra facilita, sin duda, la obtención de resultados satisfactorios en los controles de calidad.

Confirmación de la identidad del compuesto detectado:

Con el fin de confirmar inequívocamente la identidad de los compuestos detectados en las muestras, se calcularon las relaciones de intensidad entre las transiciones medidas (q/Q). Según las guías europeas, es necesario que la relación q/Q tenga una desviación inferior al ±30% con respecto al valor medio de la relación iónica en el correspondiente QC (SANTE, 2015).

La presencia de estos compuestos quedó también confirmada por el tiempo de retención, tolerándose una desviación máxima de ±0.2 min con respecto al patrón de referencia (SANTE, 2015).

Estos dos aspectos junto a la adquisición de dos transiciones permitieron la identificación fiable cada uno de los compuestos encontrados en las muestras.

Tabla 6. Resultados obtenidos para los QCs en agua subterránea y superficial, para los tres niveles de fortificación estudiados mediante la metodología UHPLC-MS/MS

	QC (10 ng/L)	QC (100 ng/L)	QC (1000 ng/L)	ILIS
Acetaminophen	-	92 (3)	81 (3)	Acetaminophen-d_4
Bezafibrate	-	79 (3)	96 (3)	-
Carbamazepine	95 (3)	99 (3)	98 (3)	Carbamazepine epoxide-d_{10}
Diclofenac	-	72 (3)	86 (3)	-
Gemfibrozil	-	25 (1)	32 (3)	-
Irbesartan	-	157 (2)	101 (3)	Irbesartan-d_6
Iopromide	95 (3)	98 (3)	97 (3)	-
Metoprolol	74 (3)	94 (3)	98 (3)	-
Pantoprazole	103 (3)	112 (3)	119 (3)	-
Phenazone	89 (3)	95 (3)	100(3)	-
Primidone	90 (3)	90 (3)	94 (3)	-
Trimethoprim	83 (3)	97 (3)	105 (3)	Trimethoprim-$^{13}C_3$
Valsartan	110 (3)	113 (3)	93 (3)	Valsartan-d_8
Venlafaxine	98 (3)	99 (3)	102 (3)	Venlafaxine-d_6
Atrazine	89 (3)	96 (3)	101 (3)	Atrazine-d_5
Atrazine-desethyl	64 (2)	98 (3)	102 (3)	Atrazine-d_5
Atrazine-desisopropil	74 (2)	86 (3)	97 (3)	Atrazine-d_5
Bromacil	-	55 (3)	83 (3)	-
Carbaryl	94 (3)	71 (3)	90 (3)	-
Carbofuran	93 (3)	93 (3)	100 (3)	Metolachlor-d_6
DesetTerbumeton	85 (1)	94 (3)	95 (3)	-
DesetTerbuthylazine	75 (3)	91 (3)	106 (3)	Terbuthylazine-d_5
Diuron	97 (3)	96 (3)	98 (3)	Diuron-d_6
Imazalil	-	150 (3)	139 (3)	Trimethoprim-$^{13}C_3$
Imidacloprid	78 (3)	89 (3)	95 (3)	-
Isoproturon	91 (3)	121 (3)	140 (3)	-
Metalaxyl	79 (3)	92 (3)	103 (3)	-
Metolachlor	82 (3)	82 (3)	119 (3)	Metolachlor-d_6
OH-Tbza	105 (3)	108 (3)	102 (3)	Terbuthylazine-d_5
Pirimicarb	-	74 (3)	111 (3)	-
Pyridaphention	89 (3)	98 (3)	129 (3)	-
Simazine	130 (3)	100 (3)	105 (3)	Simazine-d_5
Terbacil	-	86 (3)	83 (3)	-
Terbumeton	95 (3)	99 (3)	140 (3)	-
Terbuthylazine	92 (3)	98 (3)	134 (3)	Terbuthylazine-d_5
Terbutryn	99 (3)	107 (3)	99 (3)	-
Thiabendazole	88 (3)	101 (3)	91 (3)	Thiabendazole-d_6
Benzoylecgonine	92 (3)	-	105 (3)	Benzoylecgonine-d_3

4.3. Resultados obtenidos mediante la metodología GC-MS/MS (QqQ)

Paralelamente a los análisis por LC-MS/MS, las 9 muestras de agua se analizaron también mediante los dos métodos multi-residuales indicados anteriormente, basados en GC-MS/MS con analizador QqQ.

Tras la aplicación del método diseñado para la detección e identificación de PBDEs y PCBs, tan sólo se detectaron 4 PCBs a niveles por debajo del LOQ (1ng/L). De los PBDEs incluidos en la lista de compuestos target, ninguno de ellos se encontró en las muestras de agua analizadas. Por otro lado, tras la aplicación del segundo método, diseñado para la detección y cuantificación de PAHs y plaguicidas, se detectaron 10 compuestos (3 PAHs y 7 plaguicidas). La **Tabla 7** muestra los resultados obtenidos en los análisis llevados a cabo mediante GC-MS/MS.

Al igual que en el método LC-MS/MS, la excelente sensibilidad de la metodología analítica utilizada en GC-MS/MS permitió encontrar numerosos positivos, aunque todos ellos a niveles menores del LOQ, por lo que no se pudieron cuantificar. En el caso de PAHs, tan sólo en un caso -*naphthalene* en la muestra de Piezómetro aguas arriba (muestra 1)-, se superó el nivel de concentración de 0.1 µg/L (100 ng/L), con un valor de 232 ng/L.

La muestra del Pozo San Martin de Porres (muestra 7), presentó el mayor número de positivos, aunque la mayoría de ellos a niveles menores del LOQ. Contrariamente, en las muestras de Piezómetro aguas abajo (balsa de lixiviados) (muestra 4) y Pozo Sabater II (muestra 9), se detectó tan solo un compuesto, *PCB 153* y *2-phenylphenol*, respectivamente.

El fungicida *2-phenylphenol* fue el compuesto encontrado en un mayor número de muestras, 5 de las 9 aguas analizadas, seguido de los *PCBs 138* y *180*, identificados en 4 muestras de aguas.

Como ejemplo, la **Figura 4** muestra la detección de *PCB 138, 153 y 118*, en el agua superficial del Río Mijares (Central eléctrica) y en las aguas subterráneas, Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda) y Pozo San Martín de Porres, respectivamente, mediante GC-MS/MS.

La **Figura 5** muestra, también a modo de ejemplo, la detección de *naphthalene, 2-phenylphenol* y *oxadixyl*, en las aguas subterráneas Piezómetro aguas arriba, Pozo San Martín de Porres y Pozo Sabater II (Muestras 9), respectivamente, mediante GC-MS/MS.

Tabla 7. Compuestos identificados mediante GC-MS/MS en las aguas subterráneas y superficiales (estas últimas marcadas en gris) recogidas en la campaña de Mayo de 2017

	Muestras (ng/L)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PCB 118	-	-	-	-	-	-	d	-	-
PCB 153	-	-	-	d	-	d	d	-	-
PCB 138	-	-	d	-	d	d	d	-	-
PCB 180	-	-	d	-	d	d	d	-	-
Fluorene	32	-	-	-	-	-	-	-	-
Naphthalene	232	24	-	-	-	-	53	-	-
Phenanthrene	32	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Phenylphenol	-	-	-	-	d	d	d	58	d
Chlorpyrifos	-	-	-	-	-	-	-	d	-
Oxadixyl	-	d	d	-	-	-	d	-	-
Oxyfluorfen	-	-	-	-	-	-	d	-	-
Procymidone	-	d	-	-	-	-	-	-	-
Propiconazole	-	-	-	-	-	-	d	-	-
Pyriproxifen	-	-	-	-	d	-	d	d	-

d: detectado; concentración inferior al LOQ del método

Control de calidad de los análisis:

Al igual que en los análisis mediante LC-MS/MS, el control de calidad en los métodos GC-MS/M se ha llevado a cabo mediante el análisis de muestras control (Quality Control, QC). Los QC consistieron en muestras blanco fortificada a dos niveles de concentración, 25 y 250 ng/L. De modo análogo al método de LC, los QCs preparados se intercalaron a lo largo de la secuencia de análisis y se obtuvieron las recuperaciones de los mismos (**Tabla 8).** Las recuperaciones de los QCs fueron en general satisfactorias, con valores entre el 60 y el 140% (SANTE, 2015), lo que aporta fiabilidad a los resultados obtenidos. Como excepciones cabe citar únicamente a los plaguicidas *diphenylamine* y *tebuconazole*, cuyos QC no fueron satisfactorios a ninguno de los dos niveles estudiados (<15%).

Confirmación de la identidad del compuesto detectado:

Con el fin de confirmar inequívocamente la identidad de los compuestos detectados en las muestras, se calcularon las relaciones iónicas (q1/Q y q2/Q). Según las guías europeas, es necesario que, al menos, una de ellas tenga una desviación inferior al ±30% con respecto al valor de la relación iónica en el QC (SANTE, 2015).

La presencia de estos compuestos quedó también confirmada por el tiempo de retención, tolerándose una desviación máxima de ±0.2 min con respecto al patrón de referencia (SANTE, 2015).

Estos dos parámetros, junto a la adquisición de tres transiciones, permitieron confirmar de modo fiable la identidad de cada uno de los compuestos encontrados en las muestras.

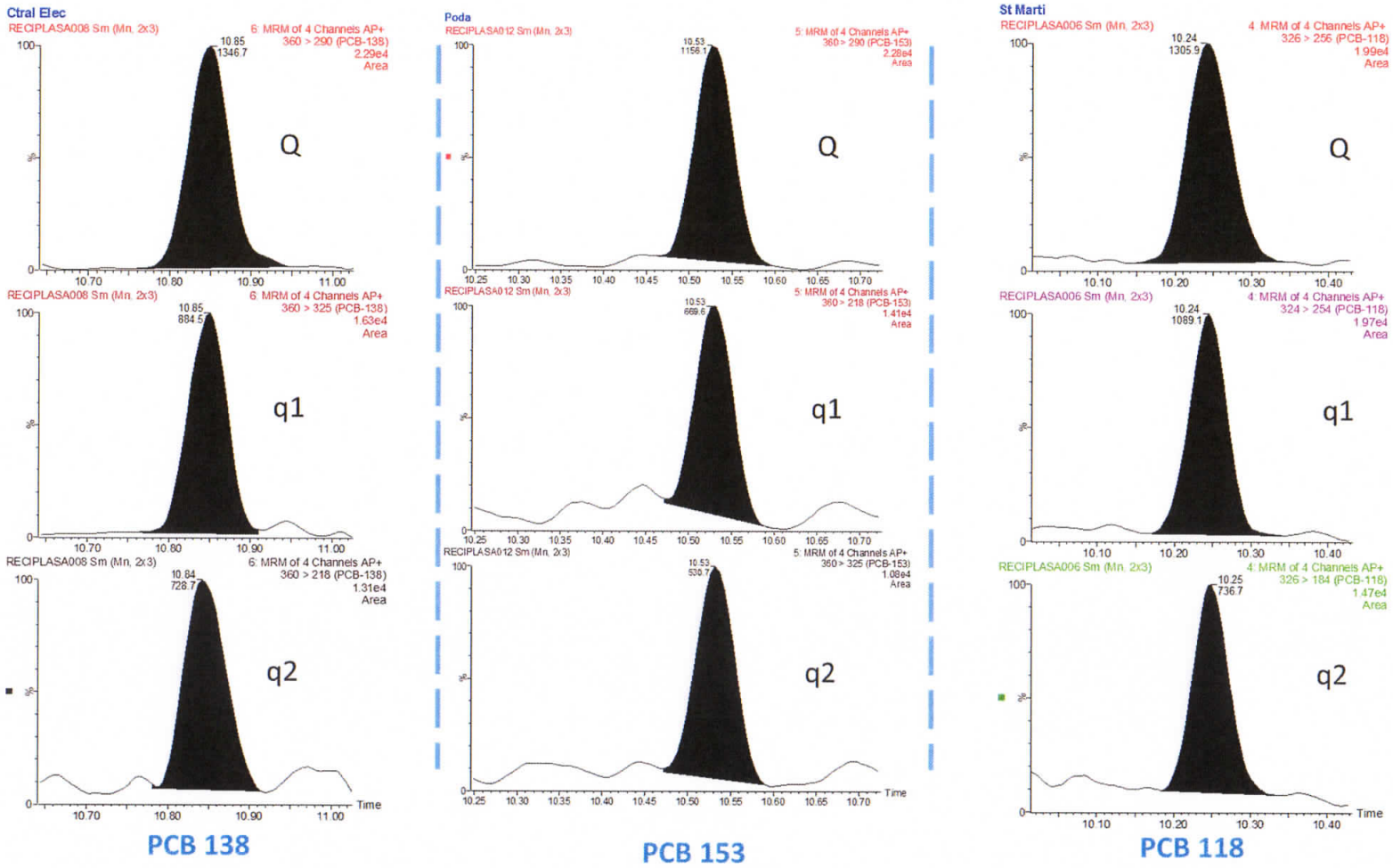

Figura 4. Positivos encontrados en las muestras 5 (*PCB 138* en Río Mijares, Central eléctrica; izquierda), 3 (*PCB 153* en Piezómetro aguas abajo, zona acopio restos de poda; centro) y 7 (*PCB 118* en Pozo San Martín de Porres; derecha), mediante GC-MS/MS

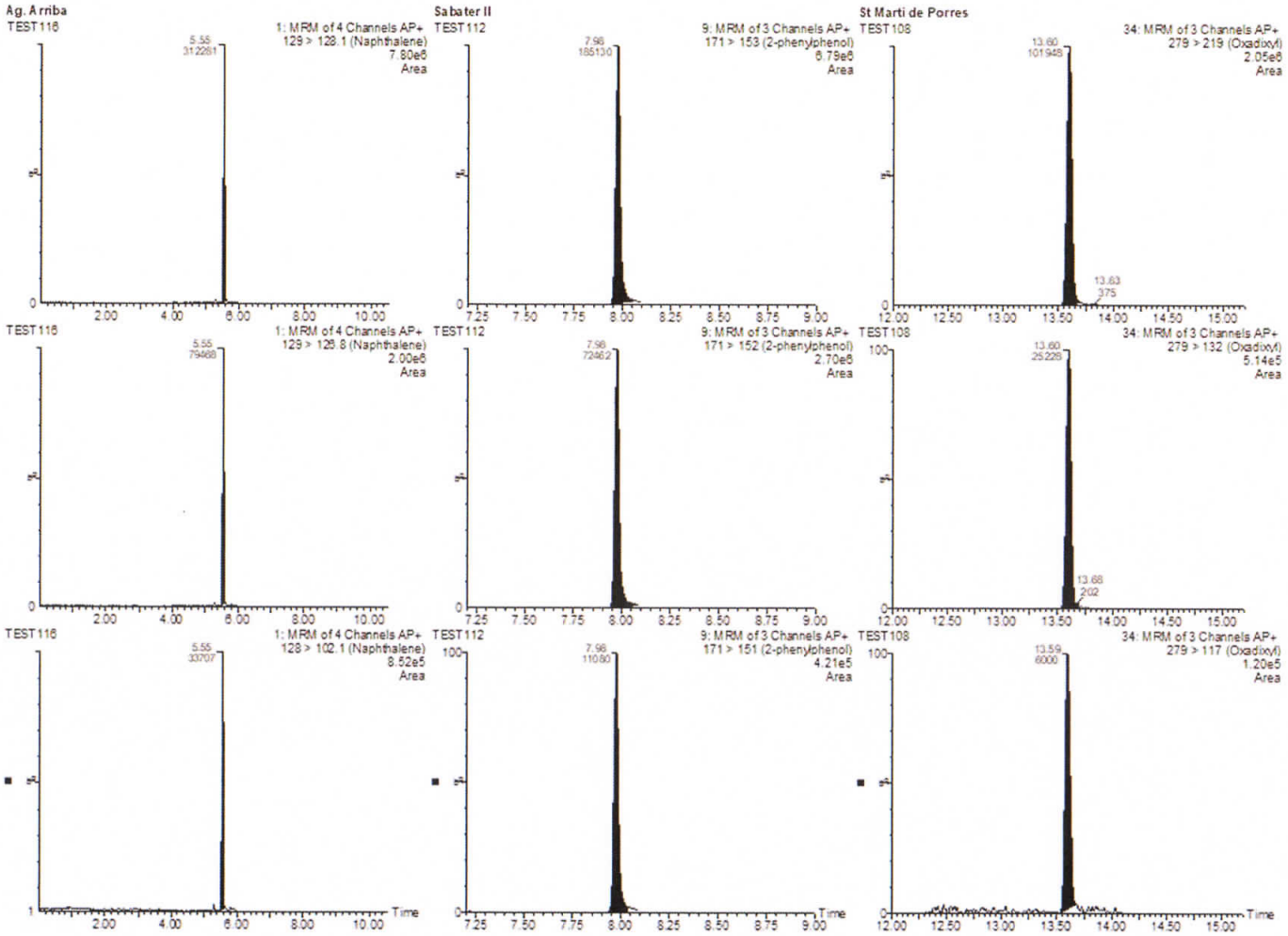

Figura 5. Positivos encontrados en las muestras 1 (*naphthalene* en Piezómetro aguas arriba; izquierda), 7 (*2-phenylphenol* en Pozo San Martín de Porres; centro) y 9 (*oxadixyl* en Pozo Sabater II; derecha), mediante GC-MS/MS

Tabla 8. Resultados obtenidos para los QCs preparados a dos niveles de fortificación

	QC (25 ng/L)	QC (250 ng/L)	ILIS
Naphthalene	108	92	Naphthalene-d_8
Acenaphthylene	99	99	Acenaphthylene-d_8
Acenaphthene	64	-	Acenaphthylene-d_8
Fluorene	117	61	Acenaphthylene-d_8
Phenanthrene	70	96	Phenanthrene-d_{10}
Anthracene	114	96	Phenanthrene-d_{10}
Fluoranthene	114	98	Fluoranthene-d_{10}
Pyrene	110	107	Pyrene-d_{10}
Benzo(c)fluorene	119	102	Pyrene-d_{10}
Benzo(a)anthracene	111	96	Pyrene-d_{10}
Chrysene	118	98	Pyrene-d_{10}
5-methylchrysene	116	96	Pyrene-d_{10}
Benzo(b)fluoranthene	92	101	B(a)P-d_{12}
Benzo(k)fluoranthene	98	98	B(a)P-d_{12}
Benzo(a)pyrene	111	94	B(a)P-d_{12}
Indeno(1,2,3,cd)pyrene	119	98	B(g,h,i)Pe-d_{12}
Dibenzo(a,h)anthracene	109	112	B(g,h,i)Pe-d_{12}
Benzo(g,h,l)perylene	116	94	B(g,h,i)Pe-d_{12}
Chlorpropham	117	105	Simazine-d_5
Chlorpyriphos-ethyl	103	91	Atrazine-d_5
Chlorpyriphos-methyl	120	95	Atrazine-d_5
Diflufenican	120	92	Simazine-d_5
Dimethoate	120	92	Atrazine-d_5
Diphenylamine	17	10	HCB $^{13}C_6$
Oxadixyl	78	99	-
Oxyfluorfen	111	101	HCB $^{13}C_6$
Parathion-methyl	130	109	Atrazine-d_5
2-phenylphenol	132	92	HCB $^{13}C_6$
Procymedone	134	91	Atrazine-d_5
Propiconazole	62	70	Simazine-d_5
Propham	140	90	Atrazine-d_5
Pyriproxyfen	89	92	Atrazine-d_5
Coumaphos	102	90	-
Tebuconazole	10	10	Atrazine-d_5
PCB 28	104	96	PCB-153 $^{13}C_{12}$
PCB 52	126	108	PCB-153 $^{13}C_{12}$
PCB 101	111	134	PCB-153 $^{13}C_{12}$
PCB 118	96	122	PCB-153 $^{13}C_{12}$
PCB 153	78	116	PCB-153 $^{13}C_{12}$
PCB 138	90	122	PCB-153 $^{13}C_{12}$
PCB 180	60	115	PCB-153 $^{13}C_{12}$

5. CONCLUSIONES

En este estudio se ha investigado un elevado número de contaminantes orgánicos en aguas, mediante las técnicas complementarias UHPLC-MS/MS y GC-MS/MS, ambas con analizador de triple cuadrupolo (QqQ). La metodología analítica utilizada destaca por su elevada sensibilidad, lo que permite detectar diferentes tipos de contaminantes orgánicos a muy bajos niveles de concentración. El método basado en LC-MS/MS permite la determinación de hasta 38 compuestos, la mayoría plaguicidas y fármacos (23 plaguicidas y productos de transformación, 14 fármacos y el principal metabolito de la cocaína). Por otro lado, los métodos basados en GC-MS/MS permiten la identificación de 14 PBDEs y la cuantificación de 7 PCBs, 18 PAHs y 16 plaguicidas.

Las muestras objeto de estudio han correspondido a aguas subterráneas y superficiales tomadas en el entorno de la planta de tratamiento Reciplasa, en un muestreo realizado en Mayo de 2017.

Los resultados obtenidos en este primer control, de los dos que se van a llevar a cabo en 2017, indican que los plaguicidas son los compuestos más frecuentemente detectados en las aguas, habiéndose identificado también varios productos de transformación/metabolitos, particularmente de herbicidas triazínicos. La contaminación de aguas por plaguicidas en la Comunidad Valenciana, y más concretamente en la provincia de Castellón, es un hecho bien conocido, que ya ha sido anteriormente reportado por nuestro propio grupo de investigación (Pitarch, 2010, 2016; Hernández, 2008; Marín, 2009), así como en anteriores informes realizados para Reciplasa. Además de plaguicidas, se han encontrado algunos contaminantes emergentes, tales como fármacos o drogas de abuso (Bijlsma 2014; Boix, 2015).

Los análisis llevados a cabo mediante han permitido detectar un buen número de plaguicidas y TPs, la mayoría de ellos a muy bajos niveles de concentración (del orden de pocos ng/L). Tan sólo en una ocasión, se superó el nivel de 100 ng/L, correspondiendo al plaguicida *imidacloprid* (468 ng/L en el agua del Piezómetro aguas abajo (zona afino compost)). El valor de 100 ng/L (0.1 µg/L) es el que se toma como referencia habitualmente en el campo de residuos de plaguicidas en aguas, pues es el valor máximo permitido por plaguicida individual en aguas de abastecimiento urbano.

Por lo que se refiere a la aplicación de las metodologías basadas GC-MS/MS, se han incluido PBDEs, PCBs, PAHs y algunos plaguicidas adicionales. Los análisis realizados han mostrado la presencia de 4 PCBs, 3 PAHs y 7 plaguicidas, aunque la mayoría de

ellos a niveles menores del LOQ. Tan sólo en una ocasión se superó el nivel 0.1 µg/L (100 ng/L), correspondiendo al *naphthalene* en la muestra de Piezómetro aguas arriba (muestra 1), con un valor de 232 ng/L.

Los resultados obtenidos en este estudio indican que la contaminación observada en las aguas subterráneas y superficiales del entorno de Reciplasa parece proceder, casi exclusivamente, de las actividades agrícolas, ya que los contaminantes detectados con mayor frecuencia y a niveles más altos han sido los plaguicidas y algunos TPs. Al encontrarse la zona de estudio en un entorno agrícola, la contaminación observada se podría achacar a las prácticas agrícolas del área, más que a la posible influencia de la planta de tratamiento.

La presencia de fármacos en las aguas subterráneas revela que estos compuestos, de amplio uso en la población, pueden llegar hasta dichas aguas, aunque, de momento, parece un hecho aislado. Las concentraciones de fármacos encontradas son extremadamente bajas (del orden de ng/L), por lo que no parece existir una contaminación notable. No obstante, es necesario prestar atención a este posible problema mediante programas de control en las aguas del entorno centrados en la investigación de contaminantes emergentes, ampliando el número de compuestos objeto de estudio, con el objetivo de hacer un seguimiento de los mismos e identificar cualquier cambio importante en las concentraciones y/o tendencias observadas.

6. REFERENCIAS

Bijlsma, L., Beltrán, E., Boix, C., Sancho, J.V., Hernández, F. (2014) *Improvements in analytical methodology for the determination of frequently consumed illicit drugs in urban wastewater*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 406:4261-4272

Boix C., Ibáñez M., Sancho J.V., Rambla J., Aranda J.L., Ballester, S., Hernández F. (2016) *Fast determination of 40 drugs in water using large volume direct injection liquid chromatography-tandem mass spectrometry,* Talanta, 131:719-727

Hernández F., Marín J.M., Pozo O.J., Sancho J.V., López F.J., Morell I. (2008), *Pesticide residues and transformation products in groundwater from a Spanish agricultural region on the Mediterranean Coast*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 88:409-424

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*, Journal of Chromatography A, 1216:1410

Pitarch E., Medina C., Portolés T., López F.J., Hernández F. (2007), *Determination of priority organic micro-pollutants in water by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry* Analytica Chimica Acta, 583:246-258

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*, Analytical Bioanalytical Chemistry, 397:2763-2776

Pitarch E., Cervera M.I., Portolés T., Ibáñez M., Barreda M., Renau-Pruñonosa A., Morell I., López F., Albarrán F., Hernández F. (2016), *Comprehensive monitoring of organic micro-pollutants in surface and groundwater in the surrounding of a solid-waste treatment plant of Castellón, Spain,* Science of the Total Environment, 548-549: 211-220

SANTE/11945/2015. 30 November -1 December 2015 rev.0. European Commission Directorate-General for Health & Food Safety. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed