RECIPLASA, RECICLADOS DE RESIDUOS LA PLANA, S.A.
08 MAY 2018
FECHA ENTRADA

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 Final

Abril, 2018

INSTITUTO UNIVERSITARIO DE PLAGUICIDAS Y AGUAS
UNIVERSITAT JAUME I

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) 16

   4.3. Resultados obtenidos mediante las metodologías GC-MS/MS (QqQ) 24

5. CONCLUSIONES 30

6. REFERENCIAS 32

1. INTRODUCCIÓN

En este Informe 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 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 presente estudio 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, 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 desarrolladas permiten determinar la presencia de 14 retardantes de llama, tipo Difeni-Eter Polibromados (PBDEs) y los niveles de concentración de 18 Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAHs), 16 plaguicidas y 7 Bifenilos Policlorados (PCBs).

En los apartados siguientes de este informe 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 (14 subterráneas y 4 superficiales) en las dos campañas de muestreo llevadas a cabo en 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 *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 1 metabolito 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 indica 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 del agua ya centrifugada, 50 μL de una disolución de patrones internos marcados isotópicamente (ILIS) de concentración 1 ng/mL. Finalmente, se inyectaron 100 μL 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 confirmacion

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

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

El estudio se ha completado con análisis complementarios aplicando dos métodos basados en GC-MS/MS con analizador QqQ. El objetivo es determinar aquellos compuestos para los que la cromatografía de líquidos se ve más limitada, como son los compuestos más volátiles, de menor polaridad y/o estables térmicamente.

Ambos métodos requieren un tratamiento previo de la muestra mediante extracción en fase sólida (*Solid Phase Extraction,* 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: 4 mL/min
- Volumen de inyección: 1 µL, en modo pulsed splitless (50 psi)
- Columna: Sílice fundida DB-17MS (30 m; 0.25 mm i.d., 0.25 µm f.t.) (J&W Scientific, Folson, CA, USA)
- Temperatura inyector: 280 °C
- Gradiente de temperatura: 140 °C; 20 °C/min to 200 °C; 20°C/min 300°C; 40°C/min a 350°C (1 min). Tiempo total 11 min
- Temperatura interfase: 350 °C

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 °C
- Gradiente de temperatura: 70 °C (1 min); 20 °C/min a 230 °C; 5°C/min 320°C Tiempo total 27 min
- Temperatura interfase: 320 °C

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 PAHs, PCBs 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 PAHs, PCBs 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 PAHs, PCBs 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. Se toman 100 mL de la muestra de agua, y se le añaden 100 µL de una disolución patrón de ILIS de 50 ng/mL. A continuación, la disolución resultante 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.

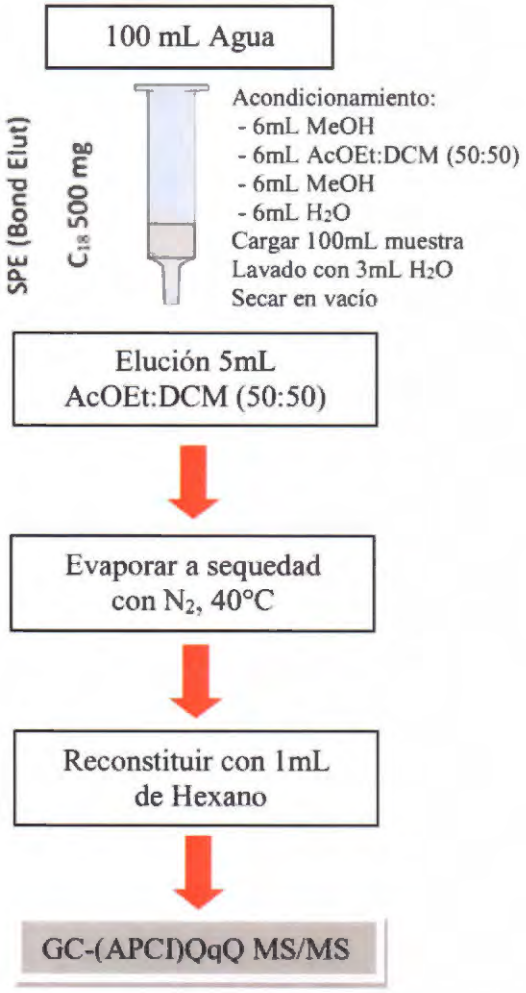

Figura 1. Esquema del tratamiento de muestra aplicado en los análisis mediante GC-MS/MS

4. ANÁLISIS DE MUESTRAS

4.1. Toma de muestras

En este proyecto se ha analizado un total de 18 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 dos campañas, Mayo y Noviembre 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 durante 2017

Código Muestra*	Punto de muestreo	Localización	Tipo muestra	Fecha recogida
1.a	**1**	Piezómetro aguas arriba	Subterránea	19/05/2017
2.a	**2**	Piezómetro aguas abajo (zona afino compost)	Subterránea	19/05/2017
3.a	**3**	Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda)	Subterránea	19/05/2017
4.a	**4**	Piezómetro aguas abajo (balsa de lixiviados)	Subterránea	19/05/2017
5.a	**5**	Río Mijares, Central eléctrica	Superficial	30/05/2017
6.a	**6**	Río Mijares, Estación de Aforo	Superficial	30/05/2017
7.a	**7**	Pozo San Martín de Porres	Subterránea	30/05/2017
8.a	**8**	Pozo Sabater I	Subterránea	19/05/2017
9.a	**9**	Pozo Sabater II	Subterránea	19/05/2017
1.b	**1**	Piezómetro aguas arriba	Subterránea	20/11/2017
2.b	**2**	Piezómetro aguas abajo (zona afino compost)	Subterránea	20/11/2017
3.b	**3**	Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda)	Subterránea	20/11/2017
4.b	**4**	Piezómetro aguas abajo (balsa de lixiviados)	Subterránea	20/11/2017
5.b	**5**	Río Mijares, Central eléctrica	Superficial	22/11/2017
6.b	**6**	Río Mijares, Estación de Aforo	Superficial	22/11/2017
7.b	**7**	Pozo San Martín de Porres	Subterránea	22/11/2017
8.b	**8**	Pozo Sabater I	Subterránea	20/11/2017
9.b	**9**	Pozo Sabater II	Subterránea	20/11/2017

*a, referencia al muestreo del primer semestre; b, referencia al muestreo del segundo semestre

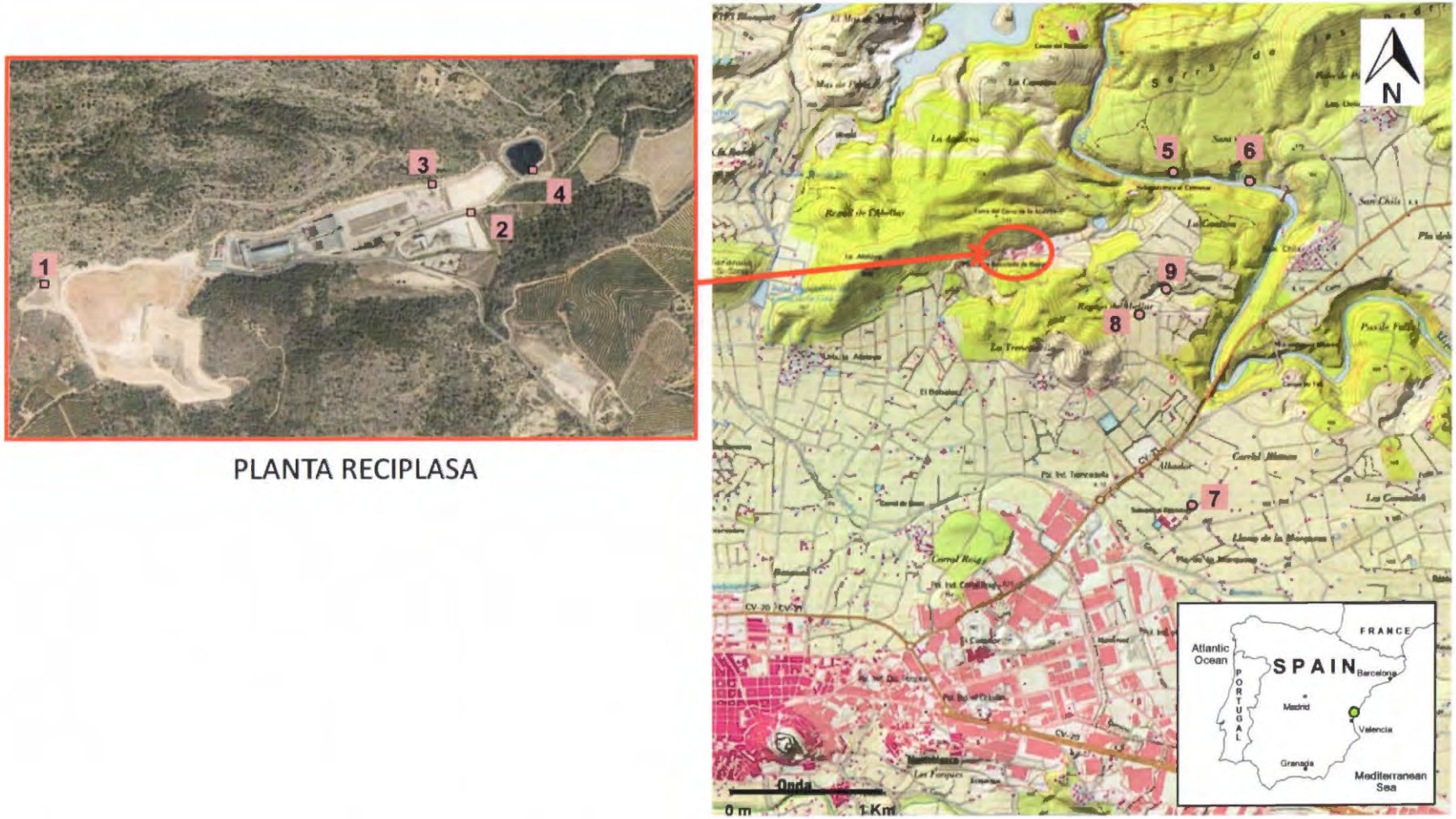

Figura 2. Mapa aéreo de los puntos de muestreo de aguas del entorno de la planta Reciplasa

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 las 18 muestras de agua tomadas durante 2017. 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 32 de los 38 compuestos estudiados en las 18 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 40% de las detecciones se encontraron a niveles de concentración inferiores al LOQ o al punto bajo del calibrado (< 1ng/L, en los casos en los que no está disponible el LOQ empírico), por lo que no se pudieron llegar a cuantificar. En el caso de plaguicidas, tan sólo *imidacloprid* en la muestra de agua de Piezómetro aguas abajo (zona afino compost) (Muestra 2a), *terbacilo* y *terbuthylazine* en la muestra de Pozo Sabater I (Muestra 8b), superaron el nivel de concentración de 0.1 µg/L (100 ng/L), con valores de 468, 112 y 925 ng/L, respectivamente. 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 100 ng/L.

Las muestras que presentaron mayor número de plaguicidas fueron las tomadas del Pozo Sabater I en las dos campañas de muestreo (Muestras 8a y 8b), encontrándose 14 de los 23 incluidos en el método analítico. Las muestras del Pozo San Martín de Porres (Muestras 7a y 7b) también presentaron elevado número de plaguicidas detectados, 13 y 12 respectivamente. En el caso de fármacos, cabe destacar la muestra 3b (Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda), 20/11/2017), en la que se detectaron el mayor número de analitos estudiados, 7 de los 14 incluidos en la metodología.

Los plaguicidas más frecuentemente detectados fueron el producto de transformación (TP) de la *therbutylazine* (*OH-Tbza*), el insecticida *imidacloprid* y el fungicida *metalaxyl,* encontrados en 18, 12 y 10 muestras, respectivamente, de las 18 analizadas. En el caso de los fármacos, los anticonvulsivos, *primidone* y *carbamazepine* fueron los frecuentemente detectados (en 9 y 7 de 18 muestras,

respectivamente). Por lo que respecta al metabolito de la cocaína, *benzoylecgonine,* éste se detectó en 8 de las 18 muestras.

Como ejemplo ilustrativo, la **Figura 3** muestra los positivos encontrados en la muestra 8b, agua subterránea del Pozo Sabater I, recogida el 20/11/2017 y analizada mediante UHPLC-QTOF MS.

Tabla 5. Compuestos identificados mediante UHPLC-MS/MS en las aguas subterráneas y superficiales (estas últimas marcadas en gris) recogidas durante las dos campañas de 2017. Datos de concentración expresados en ng/L.

	Muestras (ng/L)																	
	1a	**2a**	**3a**	**4a**	**5a**	**6a**	**7a**	**8a**	**9a**	**1b**	**2b**	**3b**	**4b**	**5b**	**6b**	**7b**	**8b**	**9b**
Acetaminophen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29	-	-	-	-	-	-
Bezafibrate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbamazepine	-	40	-	4.9	-	-	-	-	-	-	41	2.7	d	d	-	d	-	-
Diclofenac	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gemfibrozil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.3	21	2.1	-	-	-	-	-	-
Iopromide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Irbesartan	d	d	-	-	-	-	-	-	-	-	d	d	-	-	-	d	-	-
Metoprolol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	d	-	-	-	-
Pantoprazole	-	-	-	-	-	-	-	d	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenazone	-	3.2	2.4	d	-	-	-	d	-	-	-	d	-	-	-	-	-	-
Primidone	-	59	-	11	-	-	-	8.3	-	d	16	13	3.7	d	-	-	3.9	-
Trimethoprim	-	-	-	-	-	-	-	-	-	d	-	d	d	-	-	d	d	d
Valsartan	-	25	-	-	3.0	-	-	-	-	-	5.6	-	-	-	d	-	-	-
Venlafaxine	-	1.5	-	-	d	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atrazine	-	d	1.4	d	-	-	7.0	2.9	-	-	-	-	-	-	-	33	20	5.0
Atrazine-desethyl	-	-	-	-	-	-	47	d	-	-	-	-	-	-	-	8.0	3.3	-
Atrazine-desisopropil	-	-	-	-	-	-	23	29	-	-	-	-	-	-	-	56	4.9	-
Bromacil	28	-	-	-	19	-	-	19	27	99	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbaryl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	d	-	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39	-
DesetTerbumetone	d	5.9	-	-	-	-	57	54	-	-	-	-	-	-	-	92	54	-
DesetTerbuthylazine	-	-	-	d	-	-	10	9.6	d	-	-	-	d	-	-	16	16	3.0
Diuron	-	-	4.0	-	1.3	-	1.9	2.4	-	-	-	-	-	-	-	2.4	17	-

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

Tabla 5 (cont.). Compuestos identificados mediante UHPLC-MS/MS en las aguas subterráneas y superficiales (estas últimas marcadas en gris) recogidas durante las dos campañas de 2017. Datos de concentración expresados en ng/L.

	Muestras (ng/L)																	
	1a	**2a**	**3a**	**4a**	**5a**	**6a**	**7a**	**8a**	**9a**	**1b**	**2b**	**3b**	**4b**	**5b**	**6b**	**7b**	**8b**	**9b**
Imazalil	d	-		-	d	d	d	d	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Imidacloprid	-	468	18	-	-	-	2.5	3.1	-	2.3	92	25	d	-	-	3.6	-	1.6
Isoproturon	-	-	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metalaxyl	-	28	3.7	3.1	d	-	d	2.8	d	-	29	3.4	1.5	-	-	1.1	57	-
Metolachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	d	d		-	-
OH-Tbza	1.9	63	5.6	d	d	d	1.8	6.7	4.6	3.4	22	4.5	d	d	d	1.7	48	3.8
Pirimicarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pyridaphention	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Simazine	-	11	7.0	9.1	-	-	14	31	-	-	-	-	4.6	-	-	7.2	60	-
Terbacilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	79	-	-	-	-	-	112	-
Terbumeton	-	-	1.2	-	-	-	d	1.8	-	-	-	-	-	-	-	-	29	-
Terbuthylazine	-	1.4	3.3	1.9	d	-	14	7.5	-	-	-	-	-	-	-	18	925	-
Terbutryn	-	d	d	-	d	-	-	-	-	-	d	-	-	-	-	-	3.1	-
Thiabendazole	d	-	-	d	1.2	d	-	-	-	d	-	1.5	1.3	-	-	1.2	-	d
Benzoylecgonine	-	24	-	1.9	-	1.6	-	-	-	-	14	4.6	d	d	d	-	-	-

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

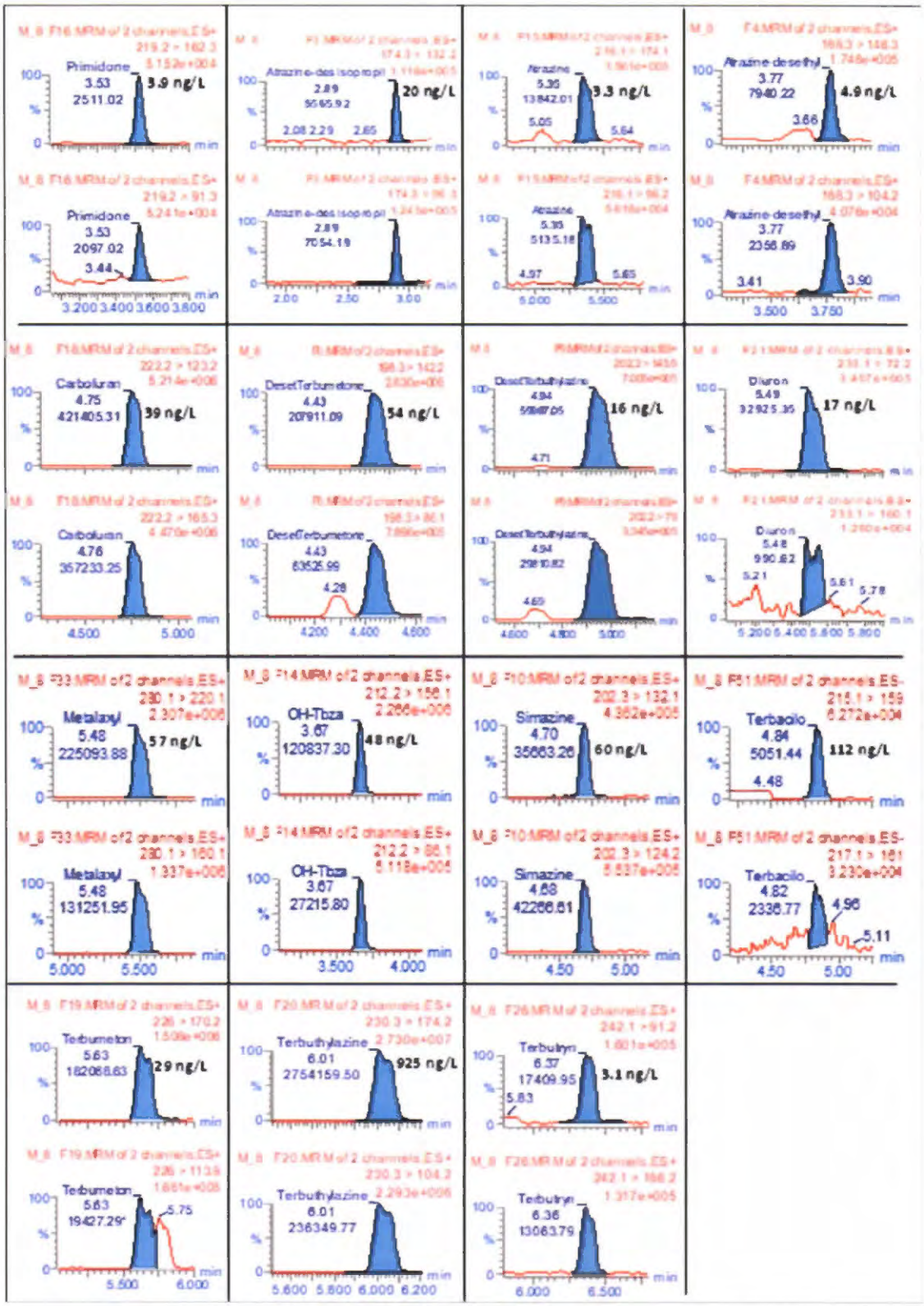

Figura 3. Positivos encontrados y cuantificados en la muestra del Pozo Sabater I (muestra 8b, 20/11/2017) mediante análisis por UHPLC-MS/MS.

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 muestras 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. Los resultados obtenidos se muestran en las **Tablas 6** y **7**, correspondientes a los análisis de la primera y de la segunda campaña, respectivamente. En ellas 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 etapas 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 confirmar de modo absolutamente fiable cada uno de los compuestos emergentes detectados 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 correspondiente al análisis de las muestras de la 1ª campaña 2017 (muestras 1a-9a)

	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

Tabla 7. Resultados obtenidos para los QCs en agua subterránea y superficial, para los tres niveles de fortificación estudiados mediante la metodología UHPLC-MS/MS correspondiente al análisis de las muestras de la 2ª campaña 2017 (muestras 1b-9b)

	QC (10 ng/L)	QC (100 ng/L)	QC (1000 ng/L)	ILIS
Acetaminophen	118 (2)	90 (2)	111 (2)	Acetaminophen-d_4
Bezafibrate	-	128 (3)	119 (3)	-
Carbamazepine	91 (3)	91 (3)	87 (3)	Carbamazepine epoxide-d_{10}
Diclofenac	-	-	110 (3)	-
Gemfibrozil	117 (3)	121 (3)	116 (3)	-
Iopromide	104 (3)	97 (2)	118 (2)	Valsartan-d_8
Irbesartan	104 (3)	106 (3)	108 (3)	Irbesartan-d_6
Metoprolol	89 (3)	79 (3)	78 (3)	-
Pantoprazole	55 (3)	51 (3)	51 (3)	-
Phenazone	80 (3)	68 (3)	69 (3)	-
Primidone	73 (3)	71 (3)	71 (3)	-
Trimethoprim	106 (3)	110 (3)	124 (3)	Trimethoprim-$^{13}C_3$
Valsartan	88 (3)	111 (3)	115 (3)	Valsartan-d_8
Venlafaxine	108 (3)	107 (3)	115 (3)	Venlafaxine-d_6
Atrazine	91 (3)	103 (3)	122 (3)	Atrazine-d_5
Atrazine-desethyl	96 (2)	130 (3)	136 (3)	Atrazine-d_5
Atrazine-desisopropyl	105 (2)	141 (3)	158 (3)	Atrazine-d_5
Bromacil	-	103 (2)	59 (2)	-
Carbaryl	122 (3)	114 (3)	114 (3)	Terbuthylazine-d_5
Carbofuran	117 (2)	116 (3)	-	Terbuthylazine-d_5
Desethyl Terbumetone	102 (3)	127 (3)	138 (3)	Terbuthylazine-d_5
Desethyl Terbuthylazine	109 (3)	127 (3)	126 (3)	Terbuthylazine-d_5
Diuron	83 (3)	102 (3)	116 (3)	Diuron-d_6
Imazalil	-	71 (3)	77 (3)	-
Imidacloprid	86 (3)	85 (3)	83 (3)	-
Isoproturon	94 (3)	131 (3)	-	Terbuthylazine-d_5
Metalaxyl	88 (3)	95 (3)	115 (3)	Diuron-d_6
Metolachlor	91 (3)	96 (3)	99 (3)	Metolachlor-d_6
OH-Tbza	104 (3)	140 (3)	142 (3)	Terbuthylazine-d_5
Pirimicarb	118 (3)	114 (3)	112 (3)	Terbuthylazine-d_5
Pyridaphention	117 (3)	127 (3)	131 (3)	Irbesartan-d_6
Simazine	42 (1)	112 (3)	112 (3)	Simazine-d_5
Terbacil	-	99 (3)	103 (3)	-
Terbumetone	105 (3)	112(3)	119 (3)	Terbuthylazine-d_5
Terbuthylazine	82 (2)	93 (3)	93 (3)	Terbuthylazine-d_5
Terbutryn	94 (3)	86 (3)	80 (3)	Terbuthylazine-d_5
Thiabendazole	97 (3)	106 (3)	109 (3)	Thiabendazole-d_6
Benzoylecgonine	101 (3)	-	113 (3)	Benzoylecgonine-d_3

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

Paralelamente a los análisis por LC-MS/MS, las 18 muestras de agua se analizaron también mediante los dos métodos multi-residuales indicados anteriormente, ambos 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 6 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 14 compuestos (3 PAHs y 11 plaguicidas). La **Tabla 8** 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 la mayoría de 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 1a)-, 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 tomada en la primera campaña (muestra 7a), presentó el mayor número de positivos (10 en total), aunque la mayoría de ellos a niveles menores del LOQ. Seguidamente, la muestra del Pozo Sabater I (muestra 8b) correspondiente a la segunda campaña presentó 6 positivos de los 14 compuestos detectados. Contrariamente, en cuatro aguas – muestras 4a y 4b (Piezómetro aguas abajo (balsa de lixiviados)), muestra 9a (Pozo Sabater II) y muestra 1b (Piezómetro aguas arriba)- se detectó tan solo un compuesto, *PCB 153*, en la muestra 4a, y *2-phenylphenol*, en el resto.

El fungicida *2-phenylphenol* fue el compuesto encontrado en un mayor número de muestras, 14 de las 18 aguas analizadas, seguido de los *PCBs 138* y *180*, y del herbicida *diflufenican,* identificados en 4 muestras de aguas.

La **Figura 4** muestra, a modo de ejemplo, la detección de *chlorpyrifos, fluorene* y *2-phenylphenol* en las aguas del Pozo Sabater I (muestra 8b), Piezómetro aguas arriba (muestra 1b) y Pozo San Martín de Porres (muestra 7b), mediante análisis por GC-MS/MS.

Tabla 8. Compuestos identificados mediante GC-MS/MS en las aguas subterráneas y superficiales (estas últimas marcadas en gris) recogidas durante las dos campañas de 2017. Datos de concentración expresados en ng/L.

	Muestras (ng/L)																	
	1a	**2a**	**3a**	**4a**	**5a**	**6a**	**7a**	**8a**	**9a**	**1b**	**2b**	**3b**	**4b**	**5b**	**6b**	**7b**	**8b**	**9b**
PCB 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	d	-
PCB 52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	d
PCB 118	-	-	-	-	-	-	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 153	-	-	-	d	-	d	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 138	-	-	d	-	d	d	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 180	-	-	d	-	d	d	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluorene	32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45	-	-	-	-	-	-	-
Naphthalene	232	24	-	-	-	-	53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenanthrene	32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Phenylphenol	-	-	-	-	d	d	d	58	d	8.8	32	13	5.9	13	6.7	8.0	7.6	3.8
Chlorpropham	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	d	-	-	49	-
Chlorpyrifos	-	-	-	-	-	-	-	d	-	-	-	-	-	-	-	-	49	-
Chlorpyrifos-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.5	-
Diflufenican	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	d	d	d	d	-
Oxadixyl	-	d	d	-	-	-	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxyfluorfen	-	-	-	-	-	-	d	-	-	-	-	3.6	-	3.4	-	-	-	-
Procymidone	-	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propiconazole	-	-	-	-	-	-	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pyriproxifen	-	-	-	-	d	-	d	d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tebuconazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27	-	-

d: detectado; concentración inferior al LOQ del método

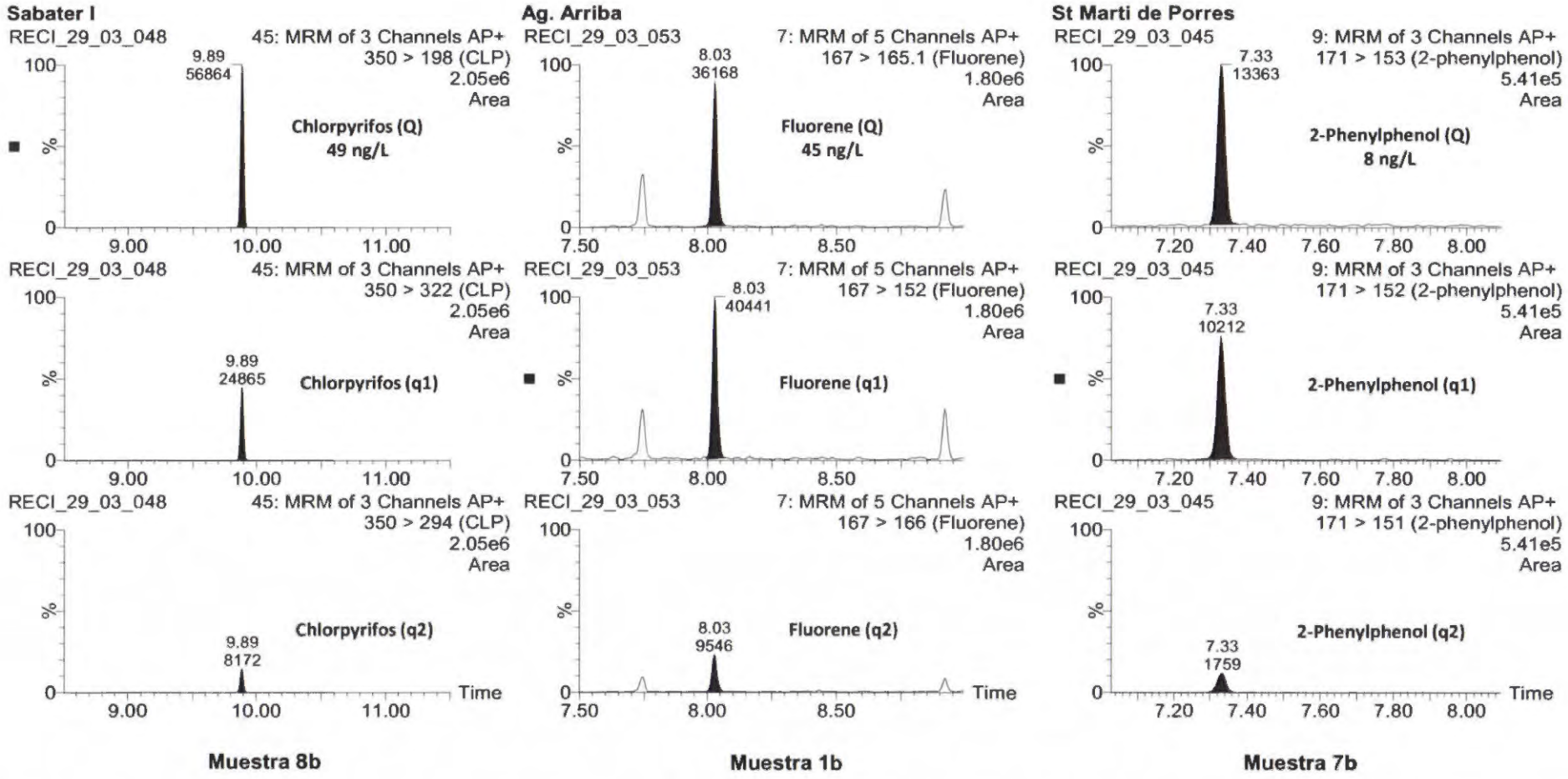

Figura 4. Positivos encontrados en la segunda campaña de 2017 en las muestras de Pozo Sabater I (muestra 8b), Piezómetro aguas arriba (muestra 1b) y Pozo San Martín de Porres (muestra 7b) mediante análisis por GC-MS/MS

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-MS se ha llevado a cabo mediante el análisis de muestras control (Quality Control, QC). Los QC consistieron en muestras blanco (agua Milli Q) fortificada a dos niveles de concentración, 25 y 250 ng/L. Al igual que para el método de LC, los QCs preparados se intercalaron a lo largo de la secuencia de análisis y se obtuvieron las recuperaciones de los mismos. Los resultados obtenidos se muestran en las **Tablas 9** y **10**, correspondientes a los análisis de la primera y de la segunda campaña, respectivamente. Las recuperaciones de los QCs fueron satisfactorias, con valores entre el 60 y el 140% (SANCO, 2015), lo que aporta fiabilidad a los resultados obtenidos.

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 aspectos junto a la adquisición de dos transiciones permitieron confirmar de modo absolutamente fiable cada uno de los compuestos emergentes detectados en las muestras.

Tabla 8. Resultados obtenidos para los QCs preparados en agua Milli Q a los dos niveles de fortificación estudiados correspondientes a los análisis de las muestras de la primera campaña 2017 (muestras 1a-9a)

	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 $^{13}C_{12}$

Tabla 9. Resultados obtenidos para los QCs preparados en agua Milli Q a los dos niveles de fortificación estudiados correspondientes a los análisis de las muestras de la segunda campaña 2017 (muestras 1b-9b)

	QC (25 ng/L)	QC (250 ng/L)	ILIS
Naphthalene	108	92	Naphthalene-d_8
Acenaphthylene	112	111	Acenaphthylene-d_8
Acenaphthene	64	114	Acenaphthylene-d_8
Fluorene	126	89	Acenaphthylene-d_8
Phenanthrene	84	116	Phenanthrene-d_{10}
Anthracene	114	94	Phenanthrene-d_{10}
Fluoranthene	114	119	Fluoranthene-d_{10}
Pyrene	110	115	Pyrene-d_{10}
Benzo(c)fluorene	96	101	Pyrene-d_{10}
Benzo(a)anthracene	102	96	Pyrene-d_{10}
Chrysene	115	112	Pyrene-d_{10}
5-methylchrysene	116	98	Pyrene-d_{10}
Benzo(b)fluoranthene	89	93	B(a)P-d_{12}
Benzo(k+j)fluoranthene	98	98	B(a)P-d_{12}
Benzo(a)pyrene	109	92	B(a)P-d_{12}
Indeno(1,2,3,cd)pyrene	119	106	B(g,h,i)Pe-d_{12}
Dibenzo(a,h)anthracene	110	103	B(g,h,i)Pe-d_{12}
Benzo(g,h,l)perylene	114	99	B(g,h,i)Pe-d_{12}
Chlorpropham	106	113	Simazine-d_5
Chlorpyriphos-ethyl	93	68	Atrazine-d_5
Chlorpyriphos-methyl	110	80	Atrazine-d_5
Diflufenican	133	130	Simazine-d_5
Dimethoate	44	39	Atrazine-d_5
Diphenylamine	24	18	HCB $^{13}C_6$
Oxadixyl	107	92	-
Oxyfluorfen	120	91	HCB $^{13}C_6$
Parathion-methyl	130	102	Atrazine-d_5
2-phenylphenol	81	68	HCB $^{13}C_6$
Procymedone	134	91	Atrazine-d_5
Propiconazole	126	112	Simazine-d_5
Propham	92	84	Atrazine-d_5
Pyriproxyfen	116	92	Atrazine-d_5
Coumaphos	93	119	-
Tebuconazole	92	80	Atrazine-d_5
PCB 28	73	85	PCB-153 $^{13}C_{12}$
PCB 52	65	94	PCB-153 $^{13}C_{12}$
PCB 101	73	95	PCB-153 $^{13}C_{12}$
PCB 118	81	102	PCB-153 $^{13}C_{12}$
PCB 153	69	89	PCB-153 $^{13}C_{12}$
PCB 138	63	85	PCB-153 $^{13}C_{12}$
PCB 180	63	92	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, durante dos campañas de muestreo realizados en Mayo y Noviembre de 2017.

En general, los resultados obtenidos muestran que los compuestos más frecuentemente detectados en las aguas son los plaguicidas, habiéndose identificado también algunos de sus productos de transformación/metabolitos. 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), así como algunos PCBs y PAHs.

La excelente sensibilidad del método de análisis cuantitativo basado en LC-MS/MS ha facilitado la detección de numerosos compuestos, la mayoría de ellos a muy bajos niveles de concentración (del orden de pocos ng/L). Tan sólo en tres ocasiones se superó el nivel de 100 ng/L, correspondiendo estos casos a *imidacloprid* en la muestra de Piezómetro de aguas abajo (zona afino compost) (Muestra 2a), y *terbacilo* y *terbuthylazine* en la muestra de Pozo Sabater I (Muestra 8b). El valor de 100 ng/L (0.1 µg/L) es el que se toma como referencia habitualmente en el campo del control 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 GC-MS/MS, se han analizado PBDEs, PAHs, PCBs y algunos plaguicidas adicionales. Los análisis realizados han mostrado la presencia de 6 PCBs, 3 PAHs y 11 plaguicidas, aunque la mayoría de ellos a niveles inferiores al LOQ. Tan sólo en una ocasión se superó el nivel de 0.1 µg/L (100 ng/L), correspondiendo al *naphthalene* en la muestra de Piezómetro aguas arriba (muestra 1a).

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. 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. En cualquier caso, las concentraciones de fármacos encontradas son 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, con el objetivo de hacer un seguimiento de los mismos e identificar cualquier cambio importante que pudiera ocurrir en las concentraciones y/o en las 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*