

**INVESTIGACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUAS DEL
ENTORNO DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS SÓLIDOS
URBANOS DEL TÉRMINO MUNICIPAL DE ONDA (2020)**

Convenio de colaboración RECIPLASA-UJI

Informe Seguimiento Junio 2020

Coordinadora del proyecto: Elena Pitarch Arquimbau
Investigador responsable: Félix Hernández Hernández

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 (2020)”.

La metodología aplicada en el presente estudio se basa en estrategias analíticas desarrolladas en nuestro laboratorio para la investigación de contaminantes orgánicos en aguas superficiales y subterráneas del entorno de la planta de Reciplasa mediante cromatografía de líquidos (UHPLC) acoplada a espectrometría de masas en tándem (MS/MS) con analizador de triple cuadrupolo (QqQ).

Por un lado, se ha llevado a cabo el análisis de 40 fármacos mediante inyección directa (ID), entre los que se incluyen 4 de los 5 antibióticos que aparecen en la Lista de Observación (*Watch List*) de la UE (Decisión de ejecución 2018/840 de la comisión de 5 de junio de 2018). Adicionalmente, se han aplicado dos metodologías analíticas, una basada en inyección directa (ID) para la investigación de 25 plaguicidas, y otra que incluye una etapa de extracción en fase sólida (SPE) para la determinación de los 7 plaguicidas que aparecen en la Lista de Observación. De este modo, se han controlado los niveles de concentración de 11 de los 15 compuestos incluidos en la Lista de Observación de la UE.

En los apartados siguientes del presente informe se incluyen los resultados obtenidos en el análisis de las aguas del entorno de la planta de Reciplasa (7 subterráneas y 2 superficiales), recogidas en la primera campaña de muestreo en febrero 2020. La descripción de la metodología analítica aplicada, así como la discusión de los resultados y las conclusiones, se presentarán en el Informe Final donde se recogerán los resultados de las dos campañas de muestreo de 2020.

Muestras

Se ha 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 1**).

Las muestras se recogieron en febrero de 2020, 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 $<-18^{\circ}\text{C}$, hasta el momento de los análisis.

Tabla 1. 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	17/02/2020
2	2	Piezómetro aguas abajo (zona afino compost)	Subterránea	17/02/2020
3	3	Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda)	Subterránea	17/02/2020
4	4	Piezómetro aguas abajo (balsa de lixiviados)	Subterránea	17/02/2020
5	5	Río Mijares, Central eléctrica	Superficial	25/02/2020
6	6	Río Mijares, Estación de Aforo	Superficial	25/02/2020
7	7	Pozo San Martín de Porres	Subterránea	25/02/2020
8	8	Pozo Sabater I	Subterránea	17/02/2020
9	9	Pozo Sabater II	Subterránea	17/02/2020

Análisis de muestras

Determinación de fármacos mediante UHPLC-MS/MS (ID)

Las 9 muestras de agua se sometieron al procedimiento de análisis cuantitativo basado en UHPLC-MS/MS (QqQ) con el fin de investigar la presencia y los niveles de concentración de 40 fármacos seleccionados.

La **Tabla 2** muestra el valor de recuperación (%) para los controles de calidad (QC) analizados, que se prepararon a partir de una de las muestras de agua, fortificada a dos niveles de concentración, 100 y 1000 ng/L. La **Tabla 3** muestra los resultados obtenidos en Los análisis.

Como ejemplo, en la **Figura 1** se observan los cromatogramas UHPLC-MS/MS, correspondientes a los fármacos encontrados en la muestra 3, Piezómetro aguas arriba (zona acopio restos de poda).

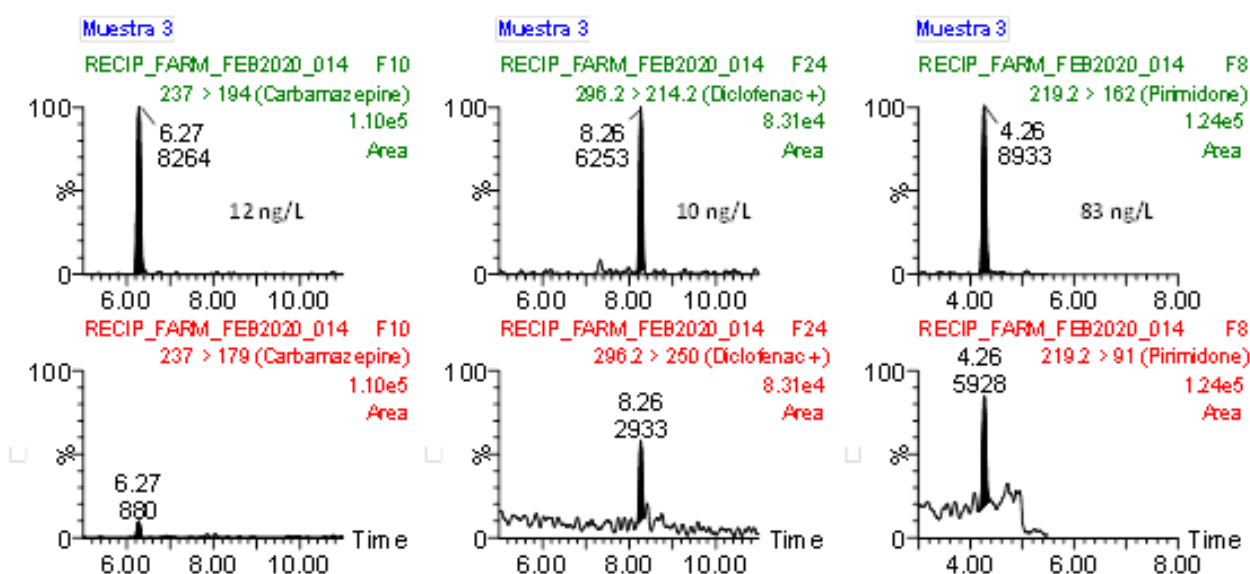


Figura 1. Fármacos encontrados en la muestra 3, Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda), mediante análisis por UHPLC-MS/MS (ID)

Tabla 2. Recuperaciones (%) obtenidas en las muestras control de calidad (QCs) correspondientes al análisis de fármacos mediante UHPLC-MS/MS (ID)

Compuestos	QC100	QC1000	ILIS
Acetaminophen	111	89	Acetaminophen-d4
Alprazolam	72	107	-
Atorvastatin	84	100	Atorvastatin-d5
Azithromycin	67	87	Azithromycin-d3
Bezafibrate	79	85	-
Carbamazepine	96	100	Carbamazepine-epoxi-d10
Ciprofloxacin	78	72	Ciprofloxacin-d8
Clarithromycin	99	79	Clarithromycin-d7
Clindamycin	102	80	-
Diclofenac	105	102	Diclofenac-d4
Enalapril	67	87	-
Erythromycin	110	81	Erythromycin- ¹³ C-d3
Flumequine	97	96	-
Furaltadone	81	96	-
Gabapentin	-	121	-
Ioprimide	118	92	-
Irbesartan	109	109	Irbesartan-d6
Levamisole	78	101	Levamisole-d5
Lincomycin	88	90	-
Lorazepam	80	104	-
Losartan	77	97	-
Metoprolol	96	93	-
Metronidazole	109	105	-
Nalidixic acid	134	80	-
Norfloxacin	73	106	Norfloxacin-d5
Omeprazole sulfide 1- hydroxy	101	105	Omeprazole-d3
Oxolinic acid	80	100	-
Pantoprazole	63	110	-
Phenazone	110	81	-
Primidone	116	90	-
Roxithromycin	78	97	Roxithromycin-d7
Salbutamol	85	93	-
Salicylic acid	95	84	Salicylic acid-d4
Sulfadiazine	102	93	-
Sulfamethoxazole	138	91	Sulfamethoxazole-d4
Tetracycline	61	71	-
Tramadol	110	91	-
Trimethoprim	56	101	Trimethoprim- ¹³ C-d3
Valsartan	134	137	Valsartan-d8
Venlafaxine	130	84	Venlafaxine-d6

En negrita y cursiva se muestran las recuperaciones fuera del rango general de aceptabilidad 60-140%
 ILIS: patrón interno isotópico usado para la corrección del efecto matriz

Tabla 3. Resultados de los análisis realizados mediante UHPLC-MS/MS (ID) para la determinación de fármacos en las aguas de la primera campaña de 2020

Compuestos	Muestras (ng/L)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Acetaminophen	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alprazolam	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atorvastatin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Azithromycin*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bezafibrate	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbamazepine	-	80	12	-	-	-	-	-	-
Ciprofloxacin*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clarithromycin*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clindamycin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diclofenac	10	-	10	-	-	5	-	-	-
Enalapril	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Erithromycin*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Flumequine	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Furaltadone	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gabapentin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ioprimide	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Irbesartan	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Levamisole	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lincomycin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lorazepam	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Losartan	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metoprolol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metronidazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nalidixic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Norfloxacin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Omeprazole sulfide 1- hydroxy	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxolinic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pantoprazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenazone	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Primidone	-	129	83	-	-	-	-	57	-
Roxithromycin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Salbutamol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Salicylic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfadiazine	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfamethoxazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetracycline	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tramadol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trimethoprim	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Valsartan	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Venlafaxine	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*Fármacos incluidos en la Lista de Observación de la UE

Determinación de plaguicidas mediante UHPLC-MS/MS (ID)

En paralelo, las 9 muestras de agua se sometieron al procedimiento de análisis cuantitativo basado en UHPLC-MS/MS (QqQ) mediante inyección directa (ID), con el fin de investigar la presencia y los niveles de concentración de 25 plaguicidas seleccionados.

La **Tabla 4** muestra el valor de recuperación para cada los QC analizados, que se prepararon a partir de dos muestras de agua fortificadas a tres niveles de concentración cada una, 10, 100 y 1000 ng/L. La **Tabla 5** muestra los resultados obtenidos en la determinación de los 25 plaguicidas en las agua.

Como ejemplo, la **Figura 2** ilustra los positivos encontrados en la muestra 3, Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda), analizada mediante UHPLC-MS/MS (ID).

Tabla 4. Recuperaciones (%) obtenidas para las muestras control de calidad (QCs) correspondientes al análisis de plaguicidas mediante UHPLC-MS/MS (ID)

Compuestos	QC10	QC100	QC100	ILIS
2,4-D	*	*	*	-
Atrazine	107	100	98	Atrazine-d ₅
Atrazine-desethyl	96	92	97	Atrazine-d ₅
Atrazine-desisopropil	104	92	96	Atrazine-d ₅
Carbaryl	83	106	99	-
Chlorpyrifos	120	98	96	Chlorpyrifos Methyl-d ₆
DesetTerbumetone	101	100	**	-
DesetTerbuthylazine	106	101	99	Terbuthylazine-d ₅
Diuron	104	100	97	Diuron-d ₆
Imazalil	119	96	106	Imazalil-d ₅
Imidacloprid	96	96	98	-
Linuron	105	99	102	-
Metalaxyl	86	109	103	-
Metolachlor	102	103	99	Metolachlor-d ₆
OH-Tbza	107	97	97	Terbuthylazine-d ₅
Prometryn	89	101	105	-
Propamocarb	*	82	100	-
Pyridaphention	151	126	126	-
Simazine	97	109	102	Simazine-d ₅
Tebuconazole	*	116	114	-
Terbumeton	97	103	103	-
Terbuthylazine	100	97	**	Terbuthylazine-d ₅
Terbutryn	86	101	98	-
Thiabendazole	108	93	95	Thiabendazole-d ₆
Thiophanate-methyl	***	***	***	-

En negrita y cursiva se muestran las recuperaciones fuera del rango general de aceptabilidad 60-140%

* Sensibilidad insuficiente

** Saturación del detector

*** Comportamiento anómalo

Tabla 5. Resultados de los análisis realizados mediante UHPLC-MS/MS (ID) para la determinación de plaguicidas en las aguas de la primera campaña de 2020

Compuestos	Muestras (ng/L)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,4-D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atrazine	-	-	-	-	-	-	7	6	-
Atrazine-desethyl	-	-	-	-	-	-	37	7	-
Atrazine-desisopropil	-	-	9	-	-	-	20	23	-
Carbaryl	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	6	2	3	-	5	-	-	2	1
DesetTerbumetone	-	4	3	-	-	-	24	21	-
DesetTerbuthylazine	-	-	2	1	-	-	43	53	3
Diuron	-	2	3	-	-	-	-	20	-
Imazalil	5	5	-	-	7	-	-	-	-
Imidacloprid*	-	-	-	-	-	-	-	2	-
Linuron	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metalaxyl	-	9	16	-	-	-	-	60	-
Metolachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OH-Tbza	4	188	4	-	-	-	3	76	3
Prometryn	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propamocarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pyridaphention	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Simazine	-	-	40	-	-	-	2	44	-
Tebuconazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Terbumeton	-	-	-	-	-	-	-	53	-
Terbuthylazine	-	-	2	-	-	-	4	892	-
Terbutryn	-	13	-	-	-	-	-	61	-
Thiabendazole	3	-	-	-	4	-	-	-	-
Thiophanate-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* Los datos de concentración para imidacloprid se encuentran en la Tabla 6, correspondiente al método SPE-LC-MS/MS aplicado específicamente para los plaguicidas incluidos en la Lista de Observación

Muestra 3

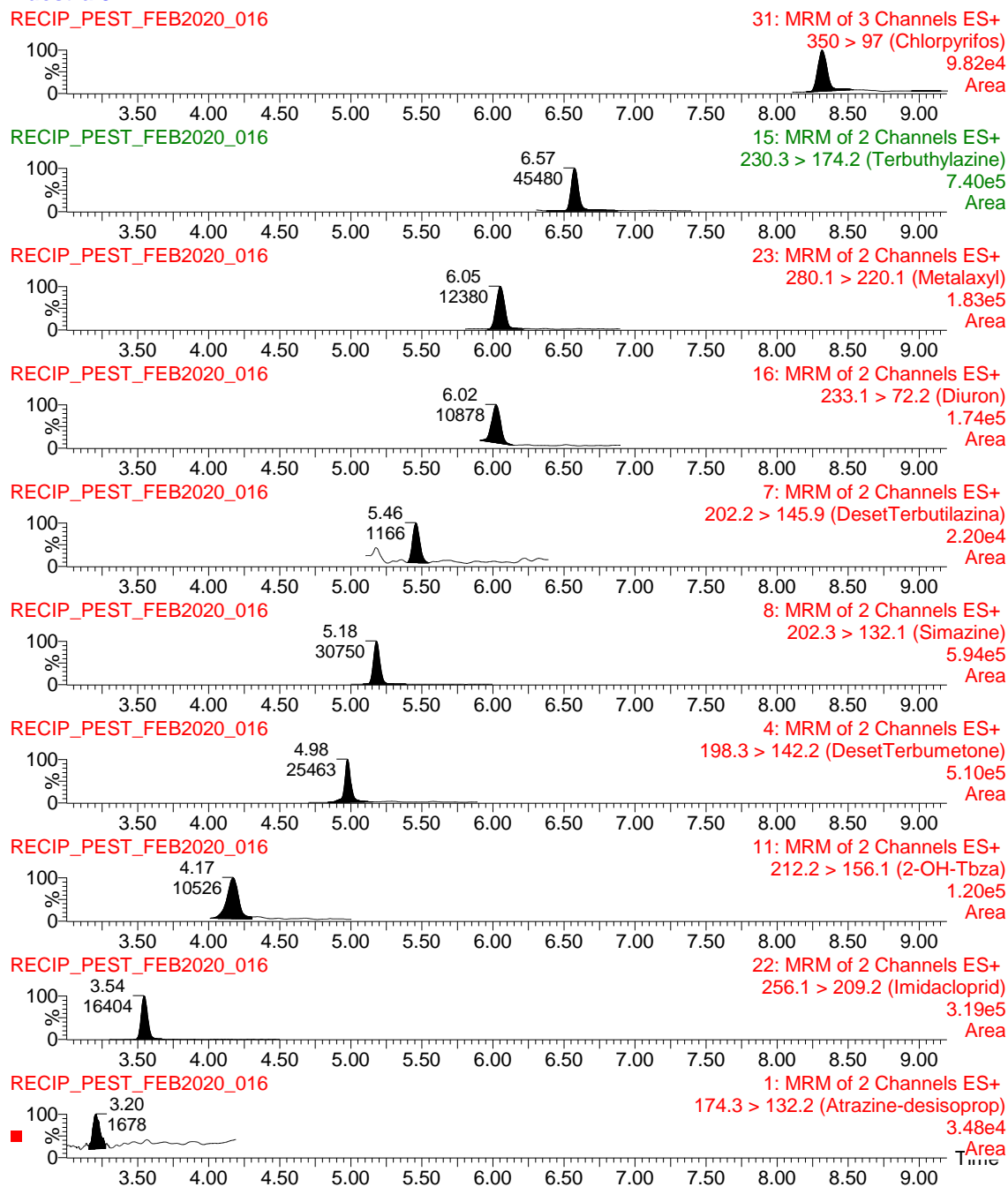


Figura 2. Plaguicidas encontrados en la muestra 3, Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda), mediante análisis por UHPLC-MS/MS (ID)

Determinación de plaguicidas mediante SPE-UHPLC-MS/MS

Las muestras de agua también se analizaron previa extracción en fase sólida (SPE) seguida de una medida por UHPLC-MS/MS (QqQ), aplicando un método específico desarrollado para los 7 plaguicidas incluidos en la Lista de Observación de la UE.

La **Tabla 6** muestra el valor de recuperación para cada QC, preparado a partir de dos muestras de agua fortificadas a dos niveles de concentración, 10 y 100 ng/L. La **Tabla 7** muestra los resultados obtenidos en la determinación de los 7 plaguicidas en las aguas.

Como ejemplo, en la **Figura 3** se muestran los positivos encontrados en la muestra 8 (Pozo Sabater) mediante SPE-UHPLC-MS/MS

Tabla 6. Recuperaciones (%) obtenidas para las muestras control de calidad (QCs) correspondientes al análisis de plaguicidas de la Lista de Observación

Compuestos	QC10	QC100	ILIS
Acetamiprid	131	132	Acetamiprid-d3
Clothianidin	109	105	Clothianidin-d3
Imidacloprid	118	107	Imidacloprid-d4
Metaflumizone	*	*	-
Methiocarb	107	100	Methiocarb-d3
Thiacloprid	113	104	Thiacloprid-d4
Thiamethoxam	112	97	Thiamethoxam-d3

*Sensibilidad insuficiente

Tabla 7. Resultados de los análisis realizados mediante SPE-UHPLC-MS/MS para los plaguicidas incluidos en la Lista de Observación en las aguas de la primera campaña de 2020

Compuestos	Muestras (ng/L)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Acetamiprid	-	-	-	-	-	-	3	4	-
Clothianidin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Imidacloprid	-	53	40	d	d	-	d	d	d
Metaflumizone	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methiocarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Thiacloprid	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Thiamethoxam	-	-	-	-	-	-	-	-	-

d: detectado; concentración inferior al nivel de concentración del punto más bajo del calibrado (LCL, 1 ng/L)

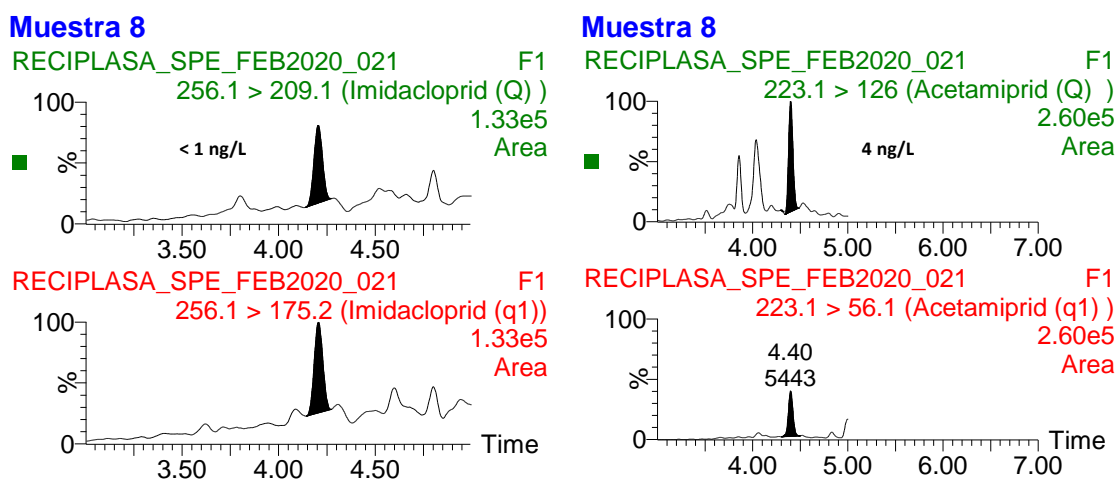


Figura 3. Plaguicidas encontrados en la muestra 8, Pozo Sabater I, mediante análisis por SPE-UHPLC-MS/MS