

Colaboración entre la Dirección General del Agua del MITECO y el Laboratorio de Espectrometría de Masas- Contaminantes Orgánicos del IDAEA-CSIC para la investigación de contaminantes emergentes en aguas superficiales, subterráneas y residuales: análisis de la lista de observación y determinación de contaminantes específicos de cuenca.

**“INFORME DE RESULTADOS DEL ANÁLISIS NO DIRIGIDO”
Muestras 2024**

Barcelona, marzo de 2025

En el marco de la subvención concedida al CSIC por parte del MITERD- Dirección General del Agua- para llevar a cabo labores en materia de investigación en recursos e infraestructuras hidráulicas, dentro de la actuación “Investigación de contaminantes emergentes en aguas superficiales, subterráneas y residuales: análisis de la lista de observación y determinación de contaminantes específicos de cuenca”, se emite el “Informe de resultados del análisis no dirigido”.

El siguiente informe tiene por objeto la presentación de los resultados obtenidos en el análisis de criba (*screening*) para el control de contaminantes no determinados en aguas subterráneas. Este análisis se llevó a cabo en el año 2024 en el Laboratorio de Espectrometría de Masas- Contaminantes Orgánicos del IDAEA-CSIC.

En la tabla 1 se recogen las referencias de las 20 muestras objeto de estudio, de las cuales 6 corresponden a zonas de captación.

Tabla 1: Muestras de aguas subterráneas y zonas de captación.

CH	Tipo	Provincia	Nombre PM	Código PM	Fecha muestreo
DHJ	Agua Subterránea	Valencia	Pozo San Onofre	08-141-CA045	01/07/2024
DHS	Agua Subterránea	Murcia	CHS nº 10	CA0724008	02/07/2024
DHCOcc	Agua Subterránea	Cantabria	Santa Ana	NOS03500002	08/07/2024
DHCOr	Agua Subterránea	Vizcaya	Grazal	013003001	08/07/2024
DHGn	Agua Subterránea	Badajoz	Manuel Parra Ordoñez	GN00000811	15/07/2024
DHGC	Agua Subterránea	Pontevedra	Campo 1	14.GW.0460	30/07/2024
DHIB	Agua Subterránea	I.Baleares	P-1-a Pont d'inca Vell	MA1438	05/08/2024
DHCOcc	Agua Subterránea	Asturias	Bergueres	NOS02900005	16/07/2024
DHD	Agua Subterránea	Salamanca	Cabrerizos	CA0252006	30/07/2024
DHE	Agua Subterránea	Zaragoza	Abantos. El Hortal	281510217	10/07/2024
DCFC	Agua Subterránea	Ripollet	Pou de la sinia ajunt Ripollet	08180-0009	23/07/2024
DHGq	Agua Subterránea	Córdoba	Finca Quinto	5.73.00.06	16/07/2024
DHE	Agua Subterránea	Navarra	El lavadero	250770107	09/07/2024
DHJ	Agua Subterránea	Albacete	Sociedad Deportiva Tiro la pulgosa	ALBACETE-SUB	08/07/2024
DHJ	Agua Subterránea (Z-CAP)	Alicante	Pou Beniadla nº 1	08-164-CA003	02/07/2024
DHJ	Agua Subterránea (Z-CAP)	Cuenca	Sondeo Santa Lucia	CUENCA2 - SUB (Q.REY)	08/07/2024
DHT	Agua Subterránea (Z-CAP)	Madrid	S-Polideportivo - Alcobendas	10-02	09/07/2024
DCFC	Agua Subterránea (Z-CAP)	Tarragona	Peirats	43171-0013	22/07/2024
DHD	Agua Subterránea (Z-CAP)	Valladolid	Tordesillas	CA0238009	29/07/2024
DHT	Agua Subterránea (Z-CAP)	Toledo	S.depósito-Cebolla	15-36	17/07/2024

PM: punto de muestreo

Z-CAP: zona de captación

Equipo de trabajo:

Eva M^a Herrera
 Dra. Cintia Flores
 Arancha Bartolomé

Metodología analítica

Compuestos polares, no polares / semivolátiles: Extracción líquido-líquido (LLE) con diclorometano. Posteriormente se llevan a cabo dos métodos de análisis para abarcar el mayor espectro de compuestos.

Compuestos polares: Cromatografía de líquidos acoplada a Espectrometría de Masas de alta resolución (LC-HRMS) con analizador híbrido cuadrupolo-tiempo de vuelo (q-TOF), *suspect screening analysis (SSA)*.

Se realiza un barrido en el intervalo de m/z 30-1000 en modo de ionización positivo y negativo. Las señales se identifican de forma tentativa mediante el *software* TASDQ2023b (Bruker) y las bases de datos propias (Tabla 2). Los criterios utilizados para la identificación son: exactitud de la medida de la masa < 5 ppm, tolerancia en el tiempo de retención < 0,5 min y parámetro de similitud entre el perfil isotópico (huella dactilar) observado y el teórico de la sustancia (mSigma) < 40.

Compuestos no polares y semi-volátiles: Cromatografía de gases acoplada a Espectrometría de Masas de alta resolución con analizador híbrido q-Orbitrap (GC-HRMS), *non-targeted analysis (NTA)*.

El tratamiento y la identificación de los datos se lleva a cabo con el *software* Compound Discoverer 3.3. Se establecen criterios en el flujo de trabajo para la identificación: exactitud de masa (< 5ppm), coincidencia con el patrón isotópico, umbral de corriente iónica total (TIC) (10^6), relación muestra/blanco > 5, solapamiento de iones (98%), entre otros.

Tras el procesamiento de los datos, se aplican filtros para acotar el número de compuestos identificados provisionalmente como: áreas de la señal > 10^5 , puntuaciones de las asignaciones HRF (*high-resolution filtering score*) > 80%, SI (*search index*) > 700 y RSI (*reverse search index*) > 700.

Finalmente se realiza una revisión manual de los compuestos asignados para refinar los resultados. Las librerías utilizadas en la identificación provisional de los compuestos son: *NIST Mass Spectral Library*, *GC-Orbitrap Contaminants Library*, *GC-Orbitrap other environmental*, *GC-Orbitrap PCBs*, *GC-Orbitrap Pesticides*, *mainlib*, *Wiley 6 y 7*.

Tabla 2: Compuestos que se incluyen en las bases de datos del análisis *Suspect Screening* mediante LC-HRMS (TargetScreener HR 4.0 Plaguicidas/Tóxicos/Drogas veterinarias).

Bases de datos	Nº de compuestos
Plaguicidas	1264
Tóxicos (fármacos, drogas de abuso, plaguicidas, otros)	1476
Drogas veterinarias	319

Compuestos volátiles: Extracción y análisis mediante el procedimiento de purga y trampa acoplado a Cromatografía de gases y Espectrometría de Masas de impacto de electrones (GC-MS).

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el análisis de *screening*. Con este tipo de análisis se obtienen resultados cualitativos, presencia o no presencia del compuesto en la muestra. La asignación de los compuestos se hace de manera tentativa en base a criterios y puntuaciones teóricas de identificación anteriormente descritos.

Los compuestos detectados de manera tentativa se han clasificado en 3 categorías según su uso: plaguicidas, fármacos / drogas de abuso y compuestos de aplicaciones diversas (otros). Se han detectado 61 plaguicidas, 37 fármacos / drogas de abuso y 26 compuestos englobados en la categoría de otros.

Las tablas 3 y 4 muestran los compuestos detectados tentativamente y las muestras donde se han detectado.

Tabla 3. Plaguicidas detectados tentativamente en las muestras de agua.

CATEGORIA	COMPUESTOS	Nº CAS	TIPO	Muestras																		
				AGUAS SUBTERRÁNEAS											AGUAS DE CAPTACIÓN							
				Valencia	Cantabria	Vizcaya	Badajoz	Pontevedra	I. Baleares	Asturias	Salamanca	Zaragoza	Ripollit	Córdoba	Navarra	Murcia	Albacete	Alicante	Cuenca	Madrid	Tarragona	Valladolid
	Benzylidimethyldodecylammonium chloride (BAC 12)	139-07-1	Biocida																			
	Benzylidimethyltetradecylammonium chloride (BAC 14)	139-08-2	Biocida																			
	Didecylidimethylammonium chloride (DDAC-C10)	7173-51-5	Biocida																			
	Carbendazim	10605-21-7	Fungicida																			
	Thiabendazole	148-79-8	Fungicida																			
	Metalaxyl	57837-19-1	Fungicida																			
	Fluxapyroxad	907204-31-3	Fungicida																			
	Boscalid	188425-85-6	Fungicida																			
	Tetraconazole	112281-77-3	Fungicida																			
	Azoxystrobin	131860-33-8	Fungicida																			
	Dodemorph II	1593-77-7	Fungicida																			
	Tebuconazole	107534-96-3	Fungicida																			
	Epoxiconazole	133855-98-8	Fungicida																			
	Propiconazole	60207-90-1	Fungicida																			
	Penconazole	66246-88-6	Fungicida																			
	Fenamidone	161326-34-7	Fungicida																			
	Climbazole	38083-17-9	Fungicida																			
	Metconazole	125116-23-6	Fungicida																			
	Imazalil	35554-44-0	Fungicida																			
	Benzisothiazol	2634-33-5	Fungicida																			
	Norflurazon	27314-13-2	Herbicida																			
	Bromacil	314-40-9	Herbicida																			
	Terbuthylazine-Desethyl	30125-63-4	Herbicida																			
	Terbumeton	33693-04-8	Herbicida																			
	Atrazine-desethyl	6190-65-4	Herbicida																			
	Diuron	330-54-1	Herbicida																			
	Terbuthylazine	5915-41-3	Herbicida																			
	Atrazine-desisopropyl	6190-65-4	Herbicida																			
	Terbacil	5902-51-2	Herbicida																			
	Dichlorobenzamide	2008-58-4	Herbicida																			
	Monomethyl-diuron	3567-62-2	Herbicida																			
	Diflufenican	83164-33-4	Herbicida																			
	Dinoterb	1420-07-1	Herbicida																			
	Oxyfluorfen	42874-03-3	Herbicida																			
	Propazine	139-40-2	Herbicida																			
	Simazine	122-34-9	Herbicida																			
	Fluometuron	2164-17-2	Herbicida																			
	Hexazinone	51235-04-2	Herbicida																			
	Chlorpropham	101-21-3	Herbicida																			
	Metolachlor	87392-12-9	Herbicida																			
	Terbutryn	886-50-0	Herbicida																			
	Chlorotoluron	15545-48-9	Herbicida																			
	Prometryn	7287-19-6	Herbicida																			
	Thiazafurion	25366-23-8	Herbicida																			
	Nicotine	54-11-5	Insecticida																			
	N,N-diethyl-toluamide (DEET)	134-62-3	Insecticida																			
	Imidacloprid	13826-41-3	Insecticida																			
	Acetamiprid	135410-20-7	Insecticida																			
	Fenamiphos	22224-92-6	Insecticida																			
	Thiamethoxam	153719-23-4	Insecticida																			
	Icaridin	119515-38-7	Insecticida																			
	Melamine	108-78-1	Insecticida																			
	Dimethoate	60-51-5	Insecticida																			
	Carbanilide	102-08-9	Insecticida																			
	Fipronil-sulfide	120067-83-6	Insecticida																			
	Fipronilsulfone	120068-36-2	Insecticida																			
	Fipronil	120068-37-3	Insecticida																			
	Fipronil-desulfinyl	205650-65-3	Insecticida																			
	Dinotefuran	165252-70-0	Insecticida																			
	Anabasine	13078-04-1	Insecticida																			
	Pyrethrin	121-21-1	Insecticida																			

	DETECTADO
	NO DETECTADO

Los siguientes compuestos se detectan prácticamente en todas las muestras, algunos son ubicuos en el medio ambiente, bien por su uso o por su naturaleza: butyl hydroxy toluene, N-salicylate, heptacosane, benzothiazole, hexanedioic acid, bis (1-methylethyl) ester, N-butylbenzenesulfonamide, di(2-ethylhexyl)phthalate, tributyl citrate, phosphoric acid dibutyl phenyl ester, triphenyl phosphate, triethyl phosphate y sulfur (S₈).

A continuación, las tablas 5 y 6 y los gráficos del 1 al 3, representan el número de muestras en las que se identifican tentativamente cada compuesto (frecuencias de detección sobre el total de las muestras analizadas).

Tabla 5. Frecuencias de detección.

CATEGORIA	COMPUESTOS	AGUAS SUBTERRÁNEAS N = 14	AGUAS DE CAPTACIÓN N = 6	TOTAL N = 20
PLAGUICIDAS	Terbutylazine-Desethyl	5	3	8
	Atrazine-desethyl	5	3	8
	Diuron	4	2	6
	Terbutylazine	4	2	6
	Dinoterb	4	2	6
	Benzyl dimethyl dodecyl ammonium chloride (BAC 12)	5	0	5
	Azoxystrobin	3	1	4
	Bromacil	1	3	4
	N,N-diethyl-toluamide (DEET)	4	0	4
	Carbendazim	2	1	3
	Thiabendazole	3	0	3
	Metalaxyl	2	1	3
	Fluxapyroxad	2	1	3
	Dichlorobenzamide	1	2	3
	Diflufenican	2	1	3
	Simazine	2	1	3
	Metolachlor	2	1	3
	Nicotine	3	0	3
	Imidacloprid	2	1	3
	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chloride (BAC 14)	2	0	2
	Boscalid	2	0	2
	Tetraconazole	2	0	2
	Tebuconazole	2	0	2
	Benzisothiazol	2	0	2
	Norflurazon	1	1	2
	Terbumeton	1	1	2
	Terbacil	1	1	2
	Monomethyl diuron	1	1	2
	Fluometuron	1	1	2
	Acetamiprid	2	0	2
	Icaridin	0	2	2
	Carbanilide	1	1	2
	Anabasine	2	0	2
	Didecyldimethyl ammonium chloride (DDAC-C10)	1	0	1
	Dodemorph II	1	0	1
	Epoxiconazole	1	0	1
	Propiconazole	1	0	1
	Penconazole	1	0	1
	Fenamidone	1	0	1
	Climbazole	1	0	1
	Metconazole	1	0	1
	Imazalil	0	1	1
	Atrazine-desisopropyl	0	1	1
	Oxyfluorfen	1	0	1
	Propazine	1	0	1
	Hexazinone	1	0	1
	Chlorpropham	0	1	1
	Terbutryn	1	0	1
	Chlorotoluron	1	0	1
	Prometryn	1	0	1
	Thiazafluron	1	0	1
	Fenamiphos	1	0	1
Thiamethoxam	1	0	1	
Melamine	0	1	1	
Dimethoate	1	0	1	
Fipronil-sulfide	1	0	1	
Fipronilsulfone	1	0	1	
Fipronil	1	0	1	
Fipronil-desulfinyl	1	0	1	
Dinotefuran	1	0	1	
Pyrethrin	1	0	1	

Tabla 6. Frecuencias de detección (continuación).

CATEGORIA	COMPUESTOS	AGUAS SUBTERRÁNEAS N = 14	AGUAS DE CAPTACIÓN N = 6	TOTAL N = 20
DROGAS - FÁRMACOS	Benzethonium	5	1	6
	Carbamazepine	2	3	5
	Telmisartan	3	1	4
	Benzododecinium	4	0	4
	Caffeine	3	0	3
	Tramadol	2	0	2
	Cetirizine	1	1	2
	Adenosine	2	0	2
	Nicotinamide	2	0	2
	Tapentadol	1	0	1
	Lidocaine	1	0	1
	Mepivacaine	1	0	1
	Diazepam	1	0	1
	Alprazolam	1	0	1
	Oxazepam	1	0	1
	Lorazepam	1	0	1
	Estazolam	1	0	1
	Flecainide	1	0	1
	Cefazolin	1	0	1
	Salinomycin	1	0	1
	Sulfamethazine	0	1	1
	Apixaban	1	0	1
	Venlafaxine	1	0	1
	Topiramate	1	0	1
	Fluconazole	1	0	1
	Levamisole	1	0	1
	Bisoprolol	1	0	1
	Irbesartan	1	0	1
	Temazepam	1	0	1
	Amisulpiride	1	0	1
	Sulpiride	1	0	1
Clothiapine	1	0	1	
Dextrorphan	1	0	1	
Ketamine	1	0	1	
Cotinine	1	0	1	
Tiapríde	1	0	1	
Lamotrigine	1	0	1	
OTROS	N-hexyl salicylate	13	6	19
	Butyl hydroxy tolueno	13	6	19
	Benzothiazole	13	6	19
	Hexanedioic acid, bis (1-methylethyl) ester	13	6	19
	N-butylbenzenesulfonamide	13	6	19
	Di(2-ethylhexil)ftalato	13	6	19
	Tributyl citrate	13	6	19
	Triphenyl phosphate	13	6	19
	Triethyl phosphate	13	6	19
	Sulfur (S ₈)	13	6	19
	Heptacosane	11	3	14
	Phosphoric acid dibutyl phenyl ester	9	3	12
	Metil terbutil éter	6	2	8
	Tributyl phosphate	5	3	8
	Acetone	5	2	7
	Methylene chloride	4	2	6
	Trichloromethane	3	3	6
	Diethanolamine	3	3	6
	Acetonitrile	3	1	4
	Trichloroethylene	2	2	4
	Dimethyl sulfide	3	0	3
	Tetrachloroethylene	1	1	2
	Bromo dichloromethane	0	1	1
	Trans-1,2-dichloroethylene	1	0	1
	2-methyl-2H-Benzotriazole	1	0	1
	2,3-Dimethyl-pyrrolo(2,3-b)pyrazine	1	0	1

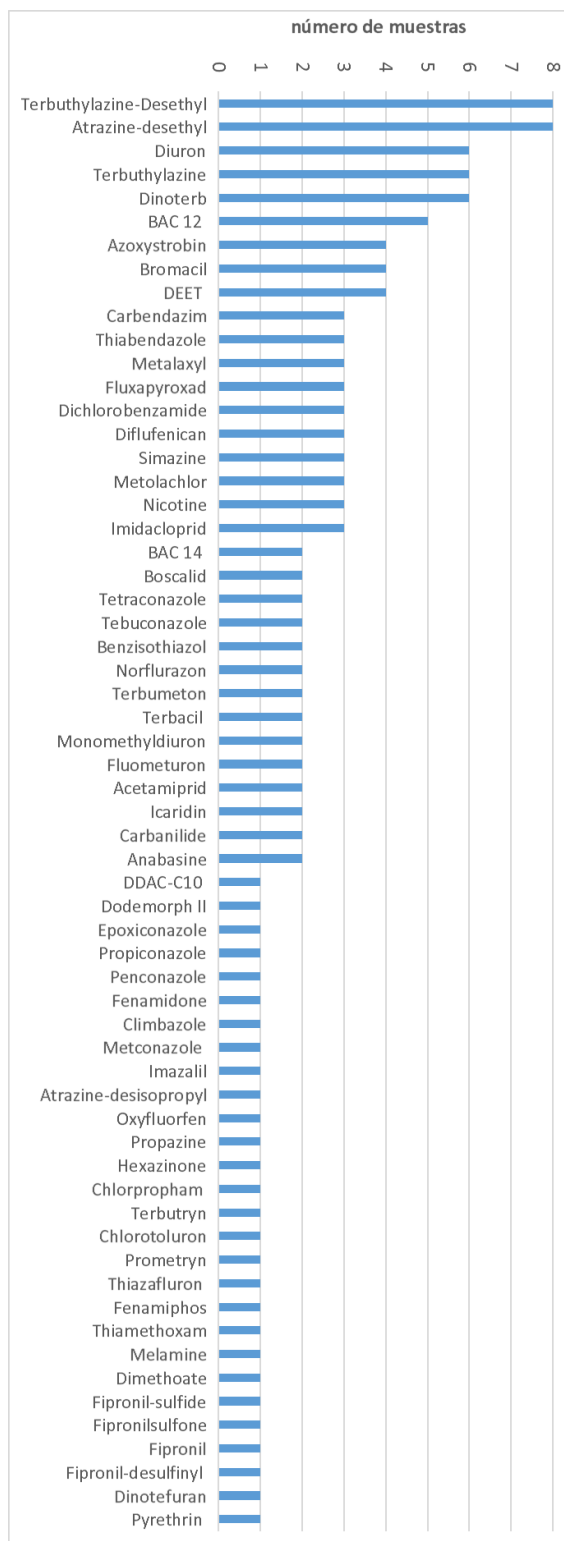


Gráfico 1. Frecuencia de detección de plaguicidas (N=20).

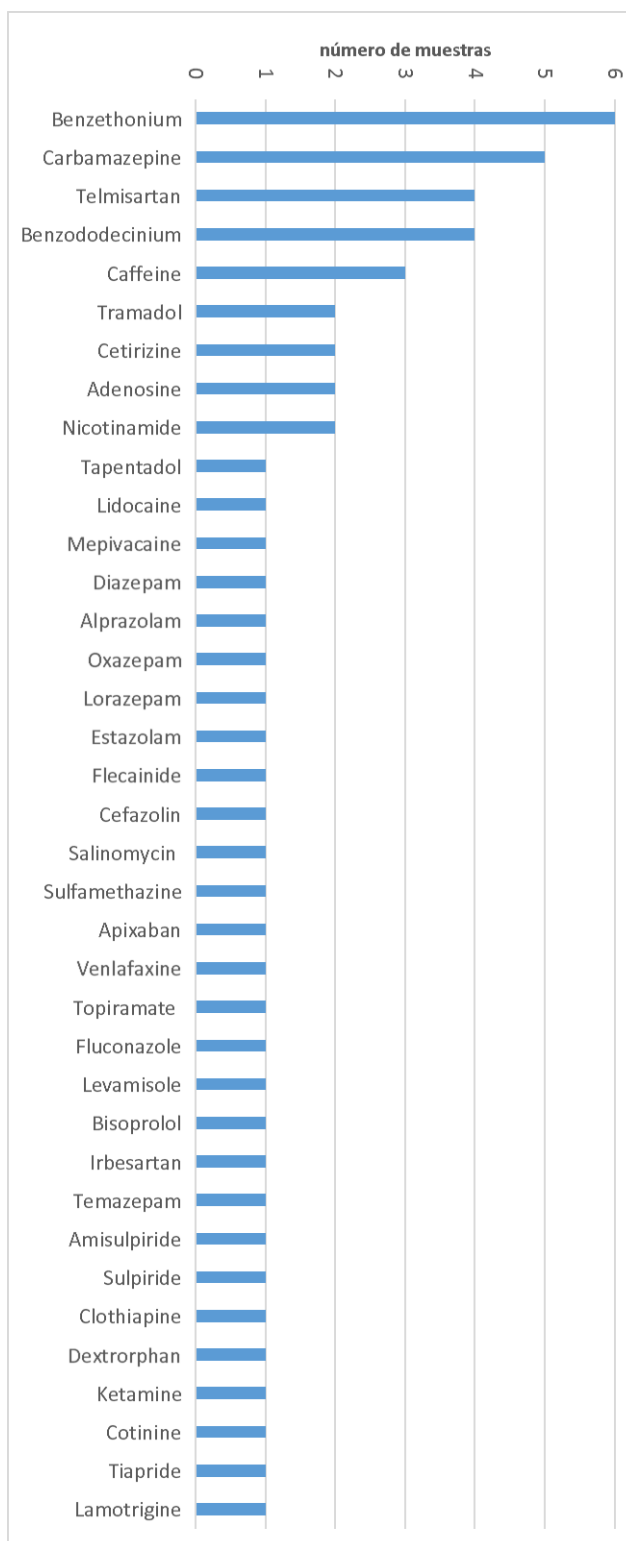


Gráfico 2. Frecuencia de detección de fármacos y drogas de abuso (N=20).

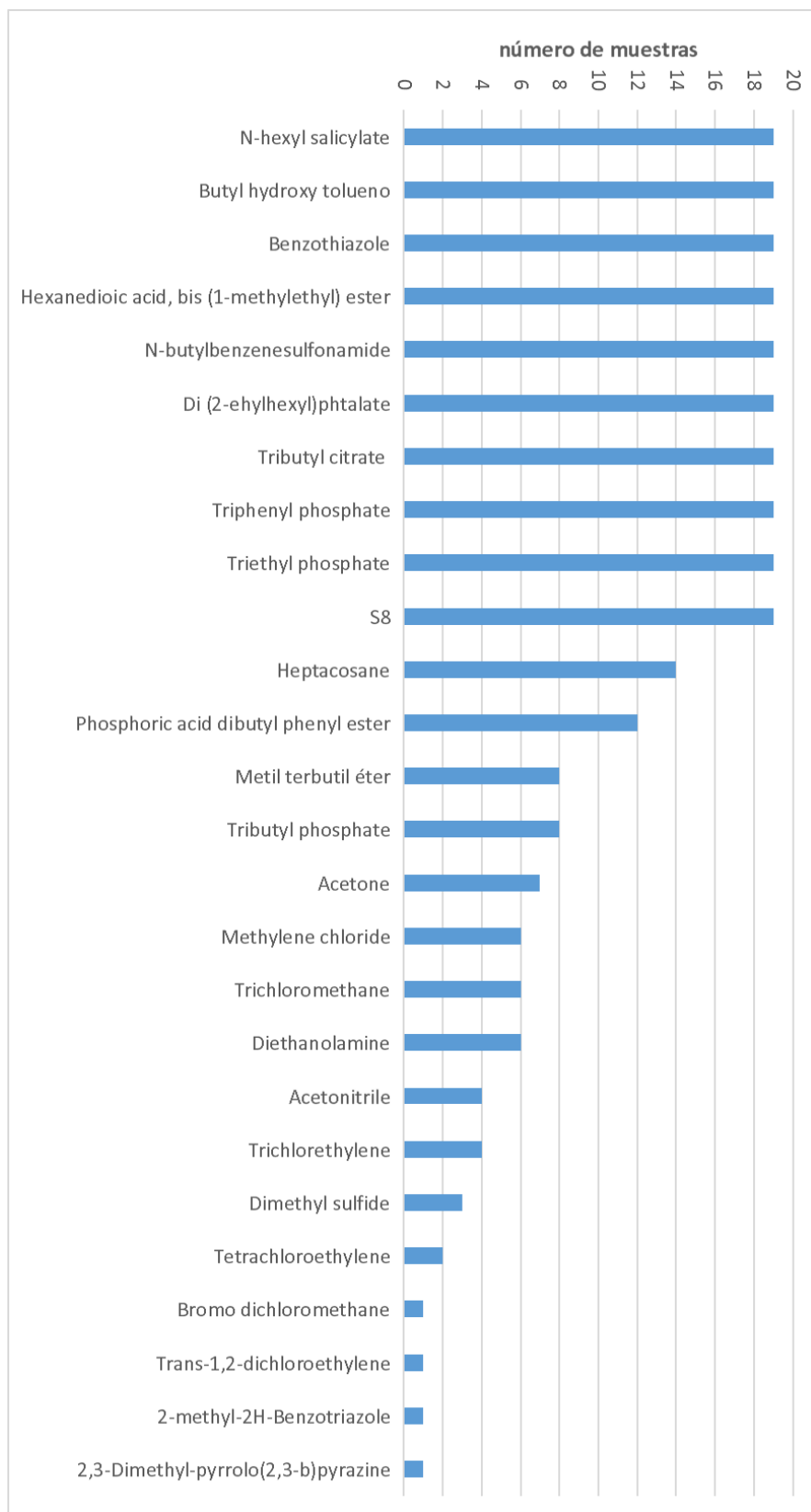


Gráfico 3. Frecuencia de detección de otros compuestos (N=20).

Por último, en el gráfico 4 se representa el número total de compuestos detectados de cada grupo en cada una de las muestras. Cabe destacar la muestra de Ripollet donde se detectan el mayor número de compuestos.

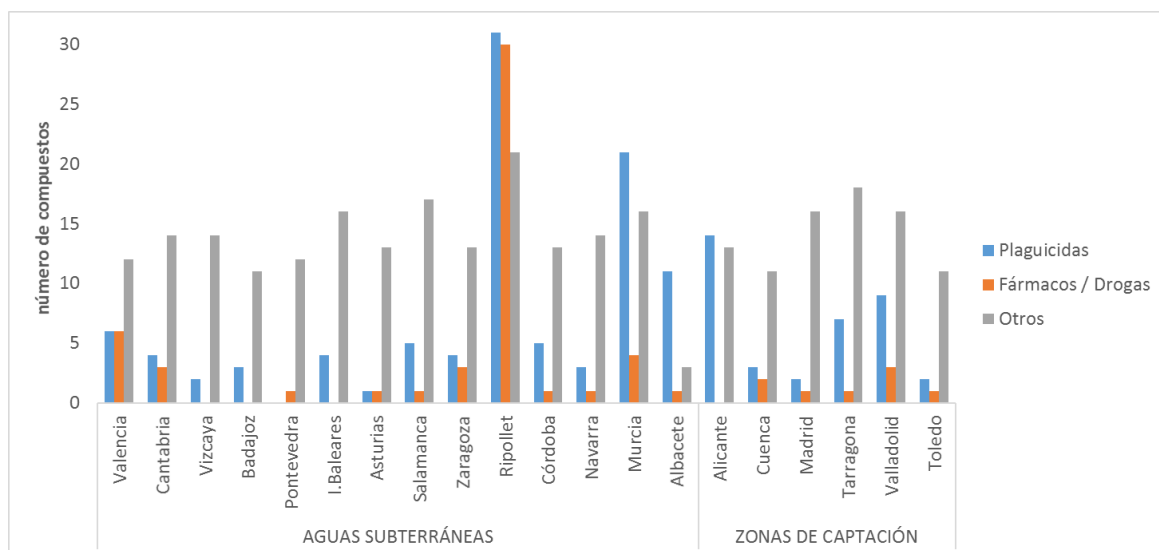


Gráfico 4. Número de compuestos detectados por grupos y punto de muestreo.