

DetECCIÓN DE CONTAMINANTES PERSISTENTES, MÓVILES Y TÓXICOS EN MATRICES ACUOSAS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE ALTA RESOLUCIÓN

Proyecto NEPMTUNE: TED2021-129200B-C41/C42/C43



<https://nepmtune.webnode.es/>



[@nepmtune_pro](https://twitter.com/nepmtune_pro)



rosamaria.montes@usc.es





Contaminantes persistentes, móviles y tóxicos (PMT)

Fuentes

Directive 2008/105/EC

Directive 2013/39/EU

1st watch list of substances

2nd watch list of substances

3rd watch list of substances

SWISS List on WWTP removal

ECHA Substances of Very High Concern

Annex XIV of REACH substances

OSPAR List of Chemicals for Priority Action

EPA Priority Pollutant List

The criteria for identifying Persistent, Mobile and Toxic (PMT) substances and very Persistent and very Mobile (vPvM) substances under EU REACH Regulation

Monitoring based Priorization NORMAN2017

PMOCs identified in PROMOTE project

REACH: Improvement of guidance and methods for the identification and assessment of PMT/vPvM substances. German Environment Agency

818 PMT, PMPot(T) and vMvP



Screening of Contaminants of Emerging Concern in Surface Water and Wastewater Effluents, Assisted by the Persistency-Mobility-Toxicity Criteria

by Rosa Montes^{1,*} , Sandra Méndez¹ , Nieves Carro² , Julio Cobas² , Nelson Alves^{3,4} , Teresa Neuparth³ , Miguel Machado Santos^{3,4} , José Benito Quintana¹  and Rosario Rodil^{1,*} 

Criteria:

- vM (very Mobile):** Min. log D at pH 4, 7 & 9 < 3.5
- M (Mobile):** Min. log D at pH 4, 7 & 9 < 4.5
- vP (very Persistent):** Half-life > 60 d in marine, fresh or estuarine water
- P (Persistent):** Half-life > 40 d in fresh or estuarine
- T (Toxic):** LC50 ≤ 1mg/L
- Mutagenic:** in vitro mutagenicity (Ames test) alerts by ISS
- Carcinogenic:** Carcinogenicity (genotox and non-genotox) alerts by ISS
- Cramer Class III:** Toxic hazard classification by Cramer



Contaminantes persistentes, móviles y tóxicos (PMT)

Actualización de fuentes

UBAPMT | Prioritised PMT/vPvM substances in the REACH registration database (2022)

<https://zenodo.org/record/6482414>

The distribution of persistent, mobile and toxic (PMT) pharmaceuticals and personal care products monitored across Chinese water resources

Journal of Hazardous Materials Letters 2 (2021) 100026

<https://doi.org/10.1016/j.hazl.2021.100026>

PMT/vPvM assessment of REACH registered Substances Detected in Wastewater Treatment Plant Effluent, Freshwater Resources and Drinking Water (UBA)

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/11740/publikationen/2023-04-21_texte_20-2023_assessment-reach-wastewater.pdf

Filling the knowledge gap: A suspect screening study for 1310 potentially persistent and mobile chemicals with SFC- and HILIC-HRMS in two German river systems

Water Research 204 (2021) 117645

**1892 PMT, PMPot(T)
& vMvP**

Criterios:

- vM (very Mobile):** Min. log D at pH 4, 7 & 9 < 2.5
- M (Mobile):** Min. log D at pH 4, 7 & 9 < 3.5

Eliminación de:

- Duplicados**
- Metales pesados**
- No analizables LC-MS**

**1099 PMT, PMPot(T)
& vMvP**



Muestreo

**1- Galicia
(GAL)**

Escorrentía (R)
(n=3)

Agua superficial
(S) (n=6)

Lixiviado
vertedero (L)
(n=5)

Agua residual
influyente y
efluente
(RWW&TWW)
(n=4)

**2-Cataluña
(CAT)**

Agua superficial
(S) (n=11)

Agua residual
influyente y
efluente
(RWW&TWW)
(n=4)

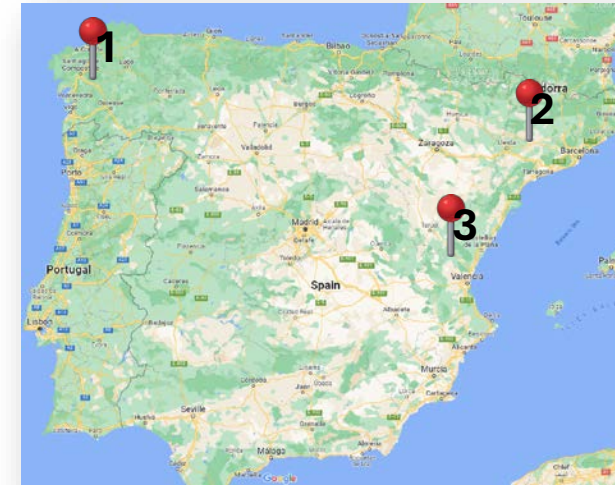
**3-Comunidad
Valenciana
(CVA)**

Agua superficial
(S) (n=7)

Lixiviado
vertedero (L)
(n=3)

Agua residual
influyente y
efluente
(RWW&TWW)
(n=4)

47 muestras / 5 matrices



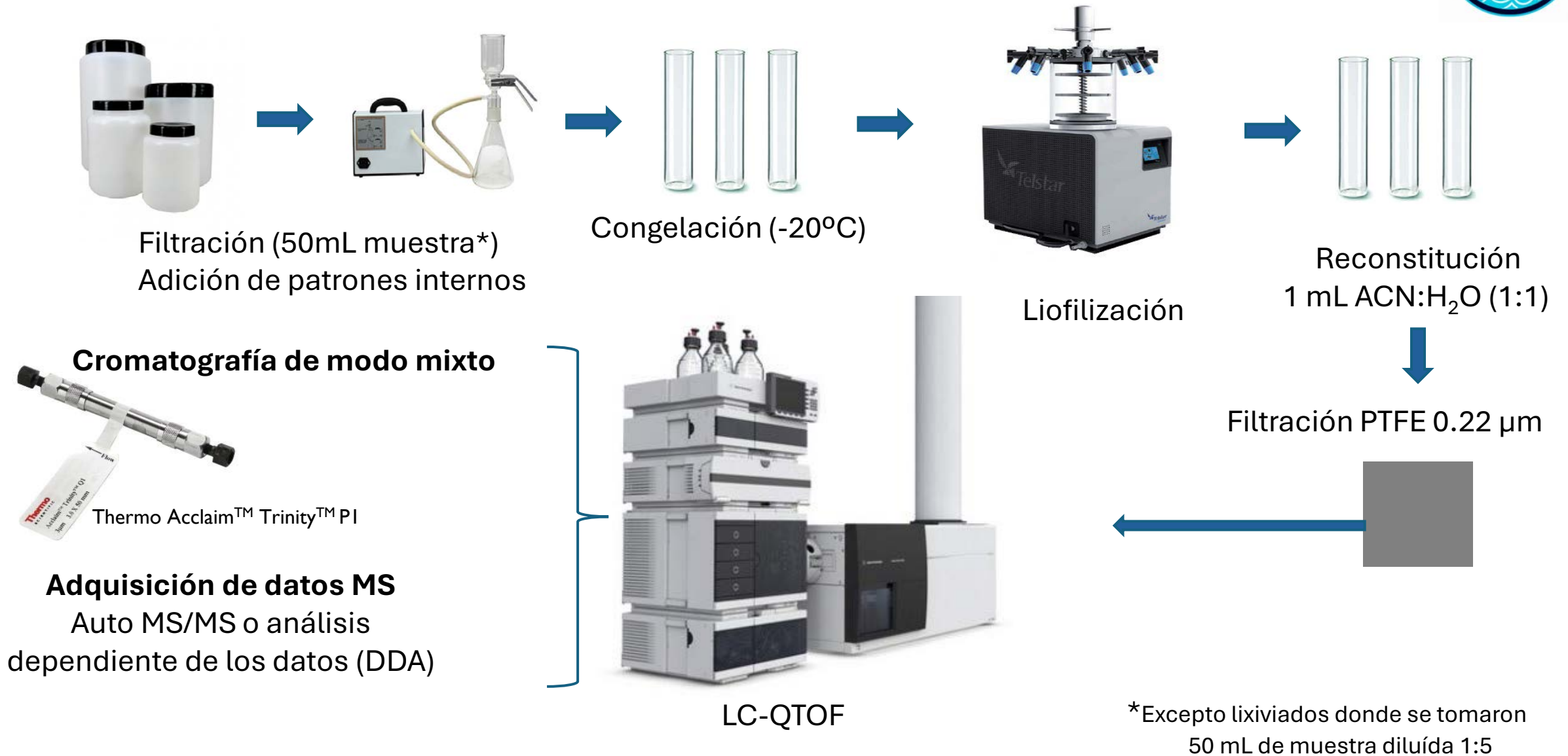
Muestra puntual (R, S, L)



Muestra compuesta
(RWW, TWW)



Metodología analítica





Metodología analítica

OPTIMIZACIÓN METODOLÓGICA (concentración y purificación)

Liofilización

Liofilización-HILIC SPE

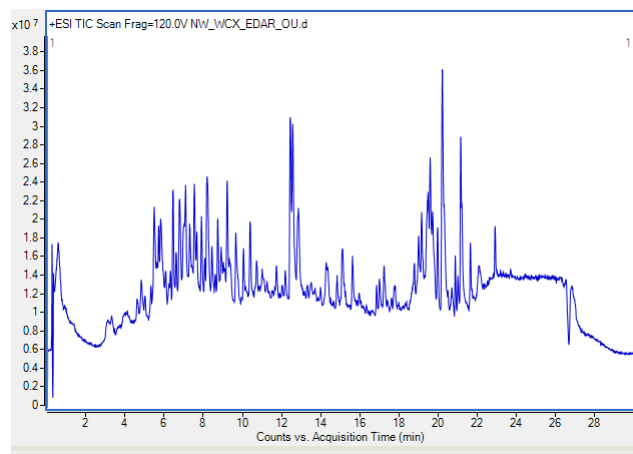
Purificación RP SPE- Liofilización

Purificación MB- SPE- Liofilización

SPE carbón activo

- 32 compuestos modelo para optimización metodológica logD (-4.5 a 3.5)
- 15 compuestos marcados isotópicamente para QC y corrección de intensidad

TRATAMIENTO DE DATOS



Cromatograma LC-QTOF

Find by auto MS/MS

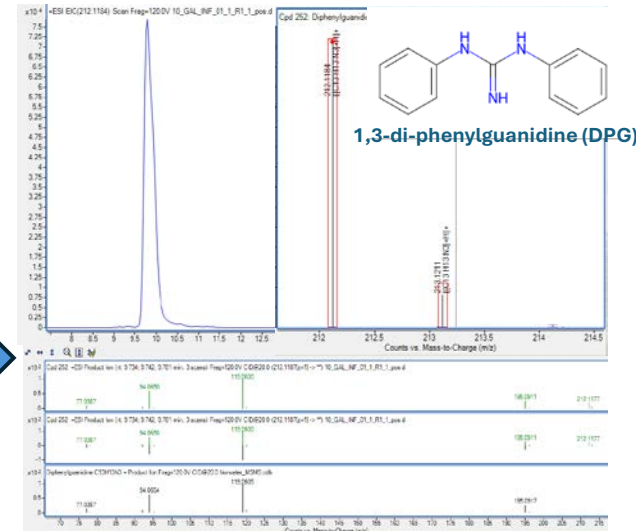
Librería 1099 PMT, vMvP

- Exactitud masa
- Abundancia isotópica
- Espaciado isotópico
- Estructura probable
- Espectro de MS/MS
- Patrón analítico (tr)

Nivel confirmación 3*

Nivel confirmación 2*

Nivel confirmación 1*



Movilidad iónica-MS
Coincidencia CCS ?



*Schymanski et al. (2014) <https://doi.org/10.1021/es5002105>

Resultados identificación



Lista de PMT, vMvP y PMPot(T) priorizados

n = 1099

47 muestras analizadas
Algoritmo Find by Auto MSMS
✓ Error de masa ≤ 5 ppm
✓ Forma de pico cromatográfico

n = 90

Nivel 3*: Candidato tentativo – estructura (MS, MS²)

9

→ Coincidencia CCS

Nivel 2a*: Coincidencia exacta espectro librería (MS²)

27

→ Coincidencia CCS (8)

Nivel 1*: Coincidencia confirmada con patrón analítico (MS² & RT)

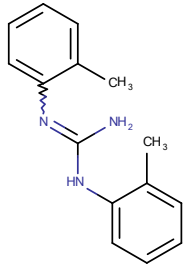
54



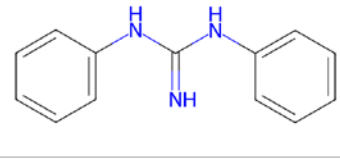
Resultados identificación

Compuestos identificados con mayor frecuencia de detección global

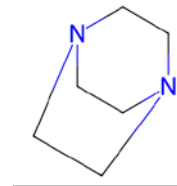
Reactivos industriales



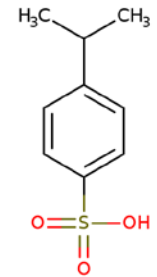
1,3-di-o-tolylguanidine (DTG)



1,3-di-phenylguanidine (DPG)

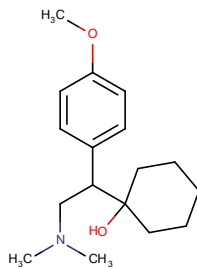


1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octane (DABCO)

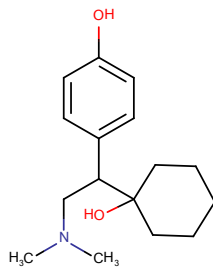


P-cumenesulfonic acid

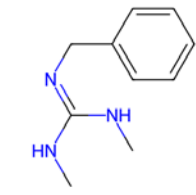
Fármacos



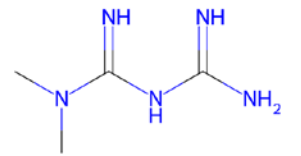
Venlafaxine



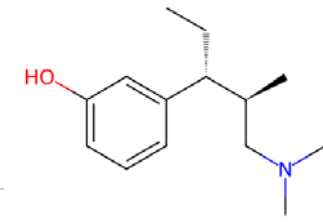
O-desmethylvenlafaxine



Bethanidine

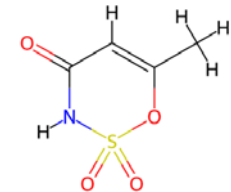


Metformin



Tapentadol

Aditivos alimentarios

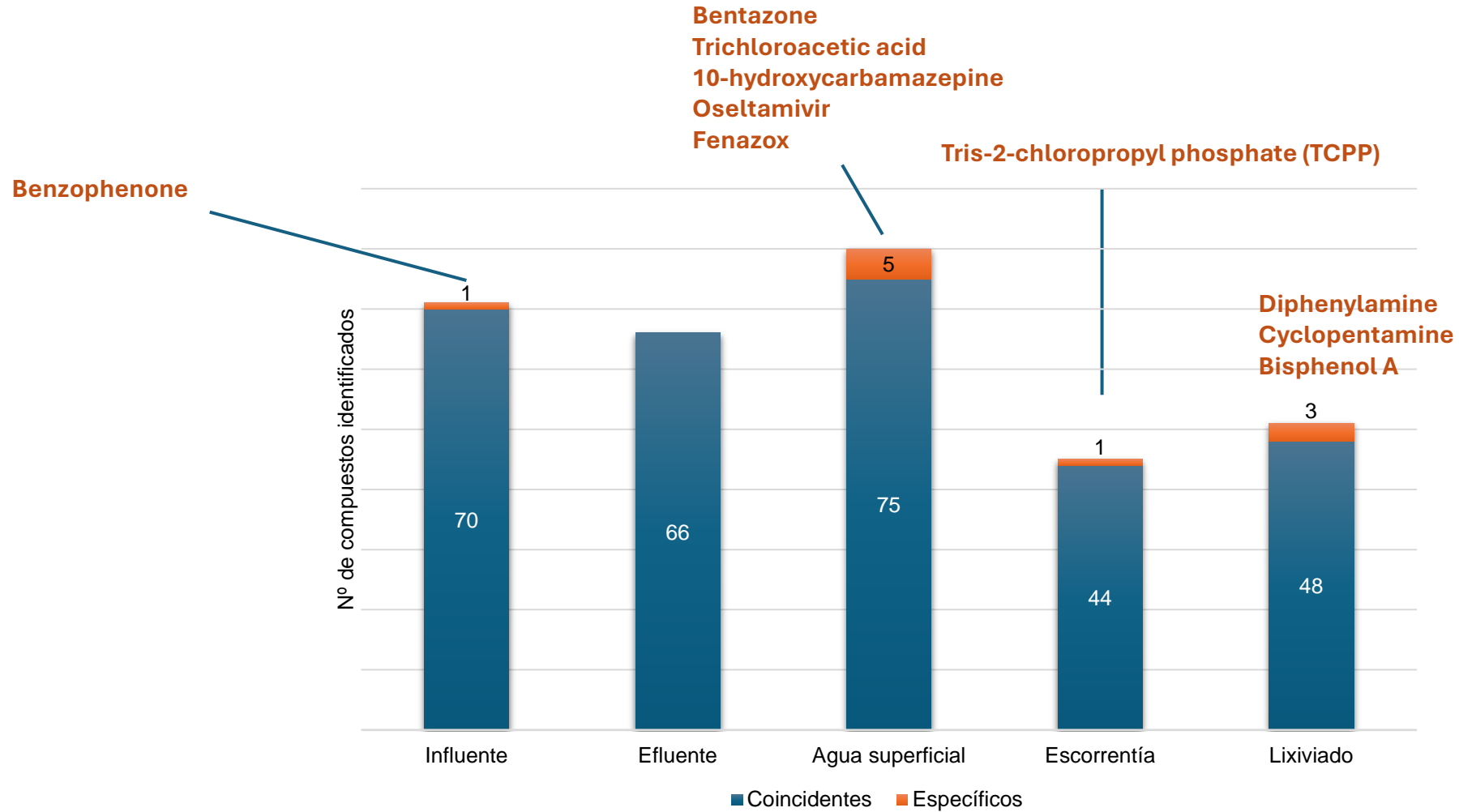


Acesulfame



Resultados identificación

Compuestos identificados por matriz



Resultados identificación

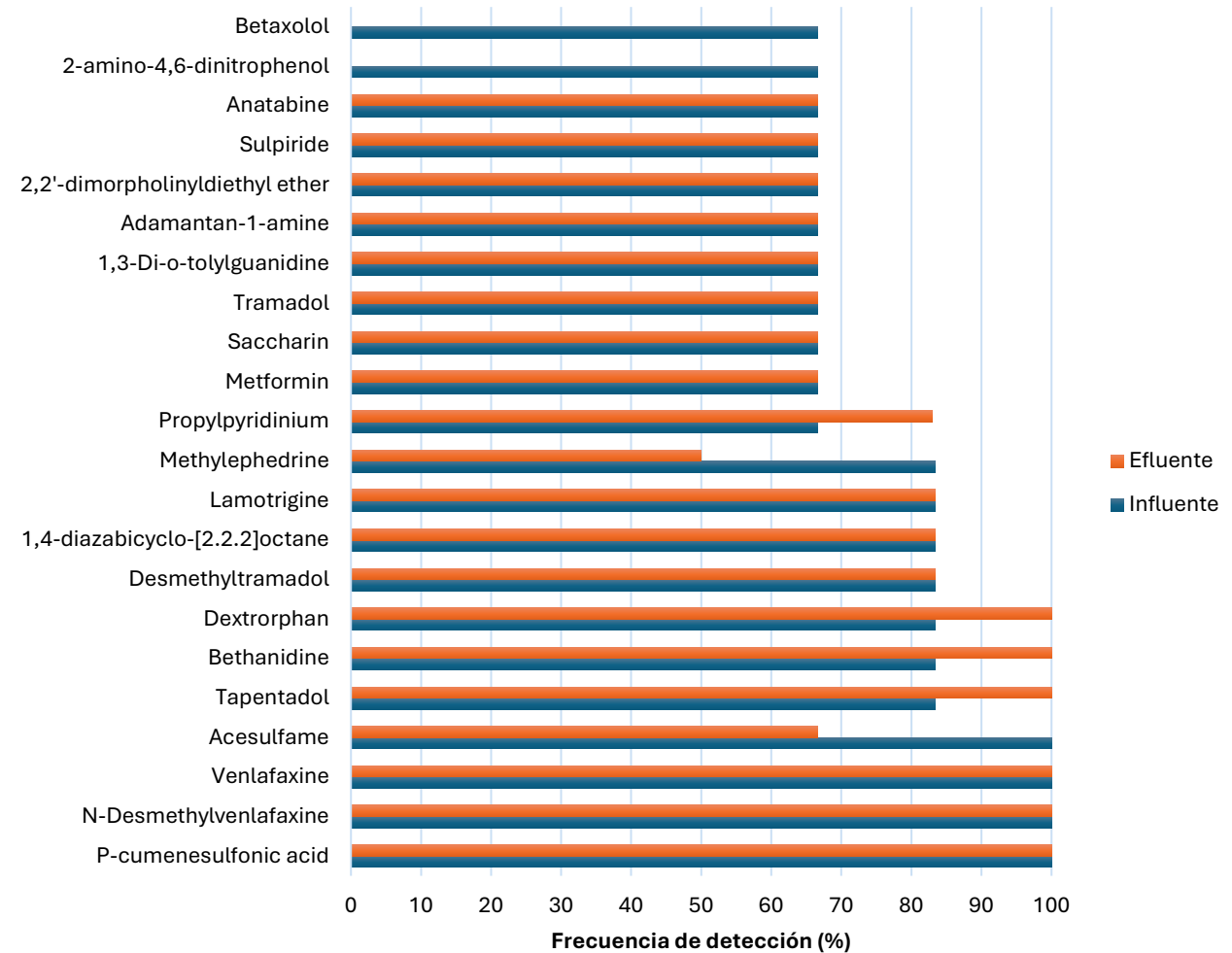


¿Qué sucede en las EDAR?

Compuestos identificados
influyente vs efluente

➤ Frecuencias detección
similares

➤ Necesidad de evaluación
cuantitativa

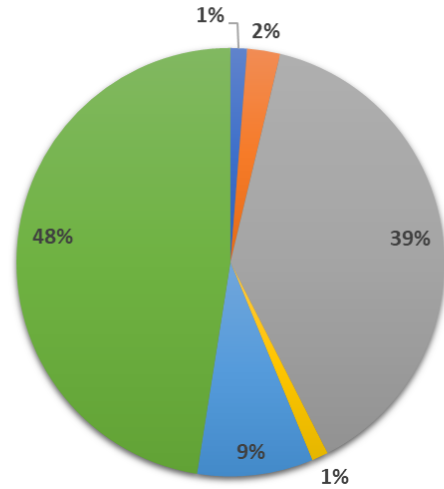


Resultados identificación

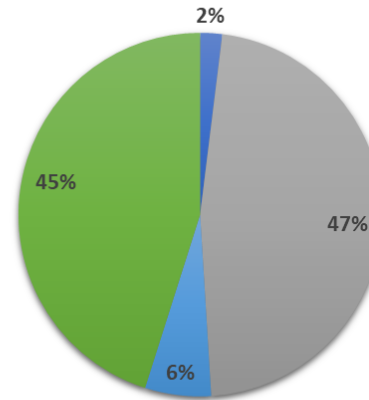


- Agente limpiador
- Aditivo alimentario
- Reactivo industrial
- Producto Cuidado Personal
- Pesticida
- Fármaco

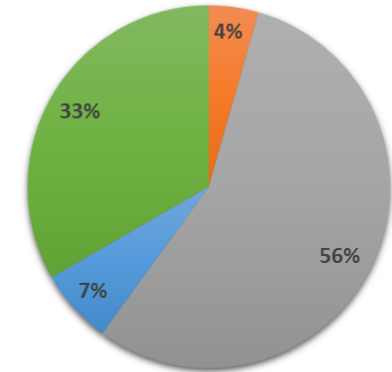
Agua superficial



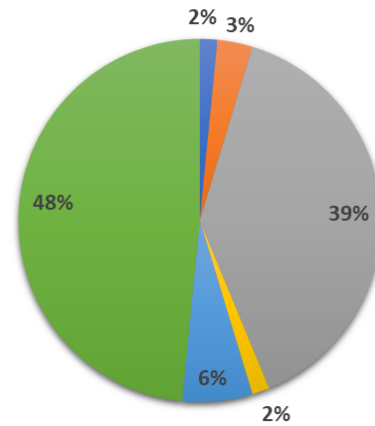
Lixiviado vertedero



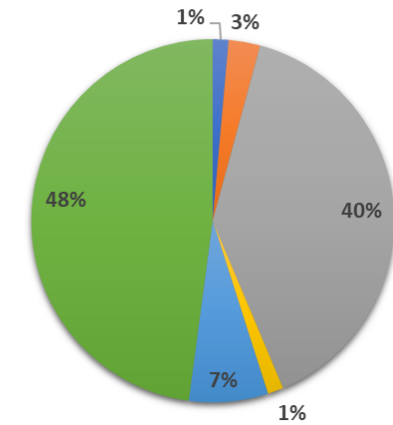
Escorrentía



Efluente EDAR



Influente EDAR



Conclusiones



- 💡 La liofilización constituye un método de concentración de muestra adecuado para su aplicación en screening de contaminantes de este tipo, aunque los resultados son muy dependientes de la complejidad de la matriz
- 💡 La mayoría de los compuestos identificados en todas las matrices son fármacos y reactivos industriales
- 💡 No se aprecia un cambio significativo en las frecuencias de detección en efluente e influente de EDAR para un elevado número de PM(T)s
- 💡 Los perfiles de contaminación de agua superficial son similares a los encontrados en agua residual pero difieren de los encontrados en esorrentía y lixiviados
- 💡 2º muestreo ya realizado y aplicación de metodología cuantitativa en proceso

DetECCIÓN DE CONTAMINANTES PERSISTENTES, MÓVILES Y TÓXICOS EN MATRICES ACUOSAS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE ALTA RESOLUCIÓN

Proyecto NEPMTUNE: TED2021-129200B-C41/C42/C43



<https://nepmtune.webnode.es/>



@nepmtune_pro



rosamaria.montes@usc.es

