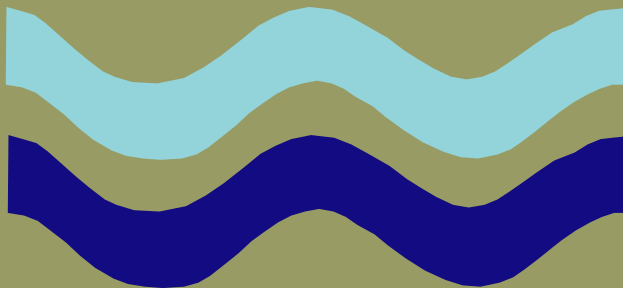




UNIVERSITAT
JAUME·I



MEMÒRIA
2006/2007
DE L'INSTITUT
UNIVERSITARI
DE PLAGUICIDES
I AIGÜES





**UNIVERSITAT
JAUME I**

MEMÒRIA DE LES ACTIVITATS DESENVOLUPADES DURANT ELS ANYS 2006 i 2007

Castelló de la Plana, gener de 2008

Producció del Servei de Comunicació i Publicacions
Campus del Riu Sec. Edifici Rectorat i Serveis Centrals
12071 Castelló de la Plana
Tel. 964 72 88 19. Fax 964 72 88 32
www.uji.es
e-mail publicacions@uji.es

Imprès per: Innovació Digital, s.l.u.

Dipòsit legal CS 77-2008

INSTITUT UNIVERSITARI DE PLAGUICIDES I AIGÜES

Universitat Jaume I
Avinguda Vicent Sos Baynat, s/n
12071 Castelló de la Plana

ÍNDEX

1. INTRODUCCIÓ	7
2. ESTRUCTURA DE L'INSTITUT	11
2.1. Personal del IUPA	11
2.2. Seccions	12
2.3. Òrgan de representació i de govern	14
2.4. Òrgan de gestió ordinària	15
2.5. Distribució del personal	16
3. ACTIVITAT CIENTÍFICA	17
3.1. Antecedents (fins 2005)	17
3.1.1. Projectes d'investigació	17
3.1.2. Convenis i contractes de col·laboració	22
3.1.3. Publicacions	28
3.1.4. Tesis doctorals	37
3.1.5. Línies d'investigació	39
3.2. Període 2006-07	59
3.2.1. Projectes d'investigació	59
3.2.2. Convenis i contractes de col·laboració	78
3.2.3. Publicacions	81

3.2.4. Tesis doctorals86
3.2.5. Noves línies d'investigació87
3.2.6. Participació en congressos en 2006 i 200788
3.2.7. Estadets d'investigadors91
4. DOCÈNCIA93
4.1. Docència reglada93
4.2. Docència no reglada95
4.3. Ponències i conferències97
4.4. Organització de jornades98
5. PREMIS I DISTINCIONS101
6. PATENTS103
7. PRESSUPOST DEL IUPA EN 2006 I 2007105

1 Introducció

Les activitats investigadores en l'àmbit dels plaguicides en la Universitat Jaume I es remunten a inicis dels anys 80, quan en la secció de Químiques del Col·legi Universitari de Castelló (CUC) el Dr. Julio Medina, professor adjunt de Química Analítica, va posar en marxa el Laboratori de Medi Ambient i es van iniciar els primers treballs sobre aquest tema. Aquestes primeres activitats es van emmarcar en el *Programa de vigilància i investigació de la contaminació al mar Mediterrani (MEDPOL)*, del *Programa de Nacions Unides per al medi ambient (PNUMA)*, segons el qual havien de realitzar-se nombroses determinacions de residus de plaguicides organoclorats i bifenils policlorats (PCB) en mostres d'origen marí. El treball experimental va anar a càrrec del llavors professor ajudant Félix Hernández.

Paral·lelament, es van iniciar les primeres investigacions en matèria de recursos hídrics per part del professor ajudant Ignacio Morell, també pertanyent a la secció de Químiques del CUC. A partir de llavors, es va desenvolupar una notable activitat al Laboratori de Medi Ambient i en la Unitat d'Hidrogeologia, que, amb la creació de la Universitat Jaume I, l'any 1991, van passar a fusionar-se sota la denominació de Grup d'Investigació de Medi Ambient i Recursos Naturals (GIMARN), adscrit al Departament de Ciències Experimentals.

El GIMARN va ser codirigit pels doctors Félix Hernández i Ignacio Morell, i va desenvolupar una intensa activitat investigadora en els 90 en les àrees de Química Analítica i d'Hidrogeologia, amb especial èmfasi en l'àmbit dels plaguicides. Durant aquesta dècada es va incorporar un bon nombre de joves investigadors que, actualment, constitueixen el nucli central del IUPA.

L'any 2000, els investigadors de l'Àrea de Química Analítica es plantegen l'objectiu d'obtenir la certificació de les bones pràctiques de laboratori (BPL), més conegudes internacionalment en la seua nomenclatura anglosaxona, *Good Laboratory Practices* (GLP). Les BPL són un conjunt de regles, procediments i pràctiques establides per la OCDE, de compliment obligatori en estudis no clínics sobre seguretat ambiental i sanitària, la finalitat de les quals siga autoritzar productes farmacèutics, plaguicides, additius alimentaris, o medicaments veterinaris entre altres. L'objectiu de les BPL és assegurar la qualitat i integritat de les dades produïdes, la qual cosa constitueix la base de la mútua acceptació de resultats entre distints països. D'aquesta manera, es pretén evitar la duplictat d'estudis, obstacles en el comerç internacional, i millorar, en suma, la protecció de la salut humana i del medi ambient. La normativa, desenvolupada per la OCDE, ha sigut assumida per la UE en les directives 87/18/CEE i 99/11/CE i està arreplegada en la legislació espanyola en el Reial decret 822/1993, modificat pel RD 1369/2000.

Amb aquest fi, es constitueix el Laboratori d'Anàlisi de Residus de Plaguicides (LARP). Darrere d'un llarg i complex procés d'implantació d'aquest sistema de qualitat, al novembre del 2001 el LARP va obtenir, finalment, el *certificat de compliment de bones pràctiques de laboratori per a l'anàlisi de residus de productes fitosanitaris (Certificat 17BPL/22)*, i es va convertir en el primer laboratori espanyol a aconseguir aquesta prestigiosa certificació en l'àmbit de productes fitosanitaris.

A l'octubre del 2002, vista la sol·licitud d'autorització presentada pel LARP, el certificat número 17/BPL 22 emès per ENAC i l'informe de la Comissió d'Avaluació de Productes Fitosanitaris, en la seua reunió de 21 de maig del 2002, el Ministeri d'Agricultura, Pesca i Alimentació va autoritzar el LARP per a realitzar assajos de residus de productes fitosanitaris davall els requisits de les bones pràctiques de laboratori, mitjançant una resolució del director general d'Agricultura.

Amb la implantació de les BPL en l'àmbit de l'anàlisi de residus de plaguicides, el LARP s'ha convertit en un laboratori de referència a nivell nacional i internacional. Són nombrosos els estudis que s'han realitzat per a empreses del sector fabricant de productes fitosanitaris, tant de tipus multinacional com nacional. Els estudis realitzats pel LARP tenen com a objectiu l'obtenció de dades per a l'autorització de matèries actives en l'àmbit de la UE (inclusió en l'annex I de la Directiva 91/414), o per al registre de formulats en qualsevol dels estats membres. Sobre la base de les dades obtingudes pel LARP s'estableixen els límits màxims de residus de plaguicides (LMR) en aliments, que són límits legals de compliment obligatori en la UE.

Un fita important en el procés de consolidació del LARP és la seua designació com a laboratori de referència del Ministeri d'Agricultura, Pesca i Alimentació (MAPA) en matèria d'anàlisi de productes fitosanitaris i dels seus residus, per a la realització d'estudis davall BPL quant a l'establiment de límits màxims de residus (Ordre APA/1964/2005,

de 6 de juny; BOE 150, de 24 de juny del 2005). Així mateix, i reforçant encara més la consolidació del Laboratori, al juny del 2006 se subscriu un acord de comanda de gestió entre el MAPA i l'UJI per a la realització d'anàlisis i assajos que complisquen les BPL, a fi de fixar els LMR de productes fitosanitaris, durant un període de quatre anys.

Paral·lelament als estudis BPL realitzats pel LARP, el grup de treball de Química Analítica ha efectuat un bon nombre d'investigacions l'element comú de les quals és l'ús de tècniques híbrides de cromatografia (tant de gasos com de líquids)/espectrometria de masses, incloent-hi un ampli ventall d'analitzadors MS, com ara quadrupol, trampa d'ions, triple quadrupol, temps de vol (TOF) i quadrupol-temps de vol (QTOF). Les investigacions dutes a terme en els últims anys han tingut una important component aplicada i s'hi han abordat àmbits com són el de contaminants orgànics en el medi ambient i en aliments, l'anàlisi de fluids i teixits biològics humans, l'ecotoxicologia marina, etc. En els estudis realitzats s'ha prestat especial atenció a la correcta quantificació dels analits, normalment presents a molt baixos nivells de concentració en aquest tipus de mostres, així com als criteris d'identificació del compost detectat, i a la possible elucidació de compostos no diana (*non-target analytes*) en les mostres analitzades. Els criteris de confirmació, basats en l'ús de tècniques híbrides cromatografia/MS, han sigut rigorosament estudiats i discutits en els nostres treballs a fi d'evitar falsos positius o falsos negatius en l'anàlisi.

L'any 2004, els grups de treball de Química Analítica i d'Hidrogeologia presenten a la Universitat Jaume I la proposta de creació de l'Institut Universitari de Plaguicides i Aigües (IUPA), sobre la base dels antecedents previs de col·laboració entre ambdós grups, justificant, així mateix, la seua necessitat per l'interès aplicat dels treballs realitzats. El IUPA es crea finalment per Decret 260/2004, de 19 de novembre, del Consell de la Generalitat Valenciana.

La present memòria recull les activitats del IUPA al llarg del 2006 i 2007. Aquesta és la segona memòria elaborada, i la primera correspon a l'any 2005. S'ha mantingut la secció d'antecedents (actualitzada) perquè el lector pugua disposar de més informació i pugua conèixer millor la nostra breu història.

Esperem que aquesta memòria permeta conèixer les activitats i l'evolució de l'Institut, esperem que siga satisfactòria i que estiga d'acord amb les expectatives inicialment generades. Il·lusió i ganes de treballar no ens falten.

Una salutació ben cordial,

FÉLIX HERNÁNDEZ
Director

2

Estructura de l'Institut

2.1. PERSONAL DEL IUPA

Director: Félix Hernández Hernández, catedràtic de Química Analítica.

Subdirector: Ignacio Morell Evangelista, catedràtic de Geodinàmica Externa.

Secretari: Francisco López Benet, professor titular de Química Analítica.

Professorat:

Juan Vicente Sancho Llopis, professor titular de Química Analítica.

Joaquim Beltran Arandes, professor titular de Química Analítica.

Roque Serrano Gallego, professor titular de Química Analítica.

Antoni Francesc Roig i Navarro, professor titular de Química Analítica.

Elena Pitarch Arquimbau, professora contractada doctora de Química Analítica.

José Ramón Jiménez Salas, professor associat de Geodinàmica Externa.

Personal investigador propi:

Mercedes Barreda Portalés.

Susana Grimalt Brea.

Arantzazu Peruga Mínguez.

María Ibáñez Martínez.

Alejandra Renau Llorens.

José Manuel Marín Ramos.

Carlos Guerrero Ramos.

Tania Portolés Nicolau.

Miguel Ángel Blanes Fernández.

Ángel Castillo Tirado.

Personal investigador en formació:

Arianna Renau Pruñonosa.
Liliana Bandenay Egoávil.
Elena Serrano Ibáñez.
Cecilia Medina Vélez.
Jaime Nácher Mestre.
Eduardo Beltrán Iturat.
Emma Gracia Lor.
Lubertus Bijlsma.
Cristina Ripollés Vidal.
Ramón Díaz San Pedro.

Personal d'administració i serveis:

Carmen Hidalgo Ortiz, responsable de la Unitat de Garantia de Qualitat.
Sergio Gil Capdevila, responsable d'arxiu.
Lidón Avinent Calpe, relacions externes.
M. Carmen Beltrán Alonso, administrativa.

2.2. SECCIONS

El IUPA es divideix en tres seccions especialitzades:

- 1. Investigacions Analítiques.**
- 2. Laboratori d'Anàlisi de Residus de Plaguicides (LARP).**
- 3. Recursos Hídrics.**

El personal adscrit a cada una de les seccions anteriors és el següent:

1. Investigacions Analítiques

Responsable de secció: doctor Francisco López Benet.

Personal adscrit:

Doctor Félix Hernández Hernández.
Doctor Juan Vicente Sancho Llopis.
Doctor Joaquim Beltran Arandes.

Doctor Roque Serrano Gallego.
Doctor Antoni Francesc Roig i Navarro.
Doctora Elena Pitarch Arquimbau.
Doctora María Ibáñez Martínez.
Mercedes Barreda Portalés.
Susana Grimalt Brea.
Arantzazu Peruga Mínguez.
José Manuel Marín Ramos.
Carlos Guerrero Ramos.
Miguel Ángel Blanes Fernández.
Tania Portolés Nicolau.
Ángel Castillo Tirado.
Elena Serrano Ibáñez.
Cecilia Medina Vélez.
Jaime Nácher Mestre.
Eduardo Beltrán Iturat.
Emma Gracia Lor.
Lubertus Bijlsma.
Cristina Ripollés Vidal.
Ramón Díaz San Pedro.

2. Laboratori de Residus de Plaguicides (LARP).

Director del Laboratori: Doctor Félix Hernández Hernández.

Directors d'estudi:

Doctor Francisco López Benet.
Doctor Juan Vicente Sancho Llopis.
Doctor Joaquim Beltran Arandes.
Doctor Roque Serrano Gallego.
Doctor Antoni Francesc Roig i Navarro.
Doctora Elena Pitarch Arquimbau.
Doctora María Ibáñez Martínez.

Unitat de Garantia de Qualitat: Doctora Carmen Hidalgo Ortiz.

Personal tècnic:

Mercedes Barreda Portalés.

Susana Grimalt Brea.

Arantzazu Peruga Mínguez.

José Manuel Marín Ramos.

Responsable d'arxiu: Sergio Gil Capdevila.

3. Recursos Hídrics

Responsable de secció: Doctor Ignacio Morell Evangelista.

Personal adscrit:

José Ramón Jiménez Salas.

Alejandra Renau Llorens.

Arianna Renau Pruñonosa.

Liliana Bandenay Egoávil.

2.3. Òrgan de Representació i de Govern

L'Òrgan de Representació i de Govern està format pel Consell de l'Institut, els membres del qual són:

Director: Félix Hernández Hernández.

Subdirector: Ignacio Morell Evangelista.

Secretari: Francisco López Benet.

Professorat:

Juan Vicente Sancho Llopis.

Joaquim Beltran Arandes.

Roque Serrano Gallego.

Antoni Francesc Roig i Navarro.

Elena Pitarch Arquimbau.

José Ramón Jiménez Salas.

Personal investigador propi:

Mercedes Barreda Portalés.
Susana Grimalt Brea.
Arantzazu Peruga Mínguez.
Doctora María Ibáñez Martínez.
Alejandra Renau Llorens.
José Manuel Marín Ramos.
Carlos Guerrero Ramos.
Tania Portolés Nicolau.
Miguel Ángel Blanes Fernández.
Ángel Castillo Tirado.

Representants del personal investigador en formació:

Elena Serrano Ibáñez.
Jaime Nácher Mestre

Representants del PAS: Carmen Hidalgo Ortiz.

2.4. ÒRGAN DE GESTIÓ ORDINÀRIA

L'Òrgan de Gestió és la Junta Permanent de l'Institut, els membres del qual són:

Director: Félix Hernández Hernández.

Subdirector: Ignacio Morell Evangelista.

Secretari: Francisco López Benet.

Representants del Consell:

Elena Pitarch Arquimbau.
Mercedes Barreda Portalés.

2.5. DISTRIBUCIÓ DEL PERSONAL

Cognoms, nom	Adreça de correu electrònic	Secció		Situació laboral		
		IA	LARP	RH	F	B
Avinent Calpe, Lidón	avinent@sg.uji.es					
Bandenay Egoávil, Liliانا	bandenay@guest.uji.es					
Barreda Portalés, Mercedes	mbarreda@sg.uji.es					
Beltrán Alonso, M. Carmen	beltrama@sg.uji.es					
Beltrán Arandes, Joaquim	joaquim.beltran@qfa.uji.es					
Beltrán Iturat, Eduardo	eduardo.beltran@sg.uji.es					
Bijlsma, Lubertus	al106556@alumaili.uji.es					
Blanes Fernández, Miguel Angel	blanes@sg.uji.es					
Castillo Tirado, Angel	acastill@qfa.uji.es					
Díaz San Pedro, Ramón	ramon.diaz@alumaili.uji.es					
Gil Capdevila, Sergio	sgil@uji.es					
Gracia Lor, Emma	emma.gracia@alumaili.uji.es					
Grimalt Brea, Susana	grimalt@sg.uji.es					
Guerrero Ramos, Carlos	carlos.guerrer@guest.uji.es					
Hernández Hernández, Félix	felix.hernandez@qfa.uji.es					
Hidalgo Ortiz, Carmen	hidalgo@sg.uji.es					
Ibáñez Martínez, María	ibanezm@qfa.uji.es					
Jiménez Salas, José Ramón	jjimenez@camn.uji.es					
López Benet, Francisco	francisco.lopez@qfa.uji.es					
Marín Ramos, José Manuel	jmarin@sg.uji.es					
Medina Vélez, Cecilia	medina@guest.uji.es					
Morell Evangelista, Ignacio	morell@camn.uji.es					
Nácher Mestre, Jaime	nacher@guest.uji.es					
Peruga Mínguez, Arantzazu	peruga@sg.uji.es					
Pitarch Arquimbau, Elena	epitarch@qfa.uji.es					
Portolés Nicolau, Tania	tania.portoles@qfa.uji.es					
Renau Prufonosa, Arianna	arenau@guest.uji.es					
Renau Lorens, Alejandra	erenau@guest.uji.es					
Ripollés Vidali, Cristina	al065868@alumaili.uji.es					
Roig i Navarro, Antoni Francesc	roig@qfa.uji.es					
Sancho Llopis, Juan Vicente	juanvi.sancho@qfa.uji.es					
Serrano Gallego, Roque	serrano@qfa.uji.es					
Serrano Ibáñez, Elena	eiena.serrano@qfa.uji.es					
TOTAL		25	16	5	9	11
					9	13

IA = Investigacions Analítiques; LARP = Laboratori d'Anàlisi de Residus de Plaguicides; RH = Recursos Hídrics.

F = funcionari/ària; contractat/da; B = becari/ària.

3

Activitat investigadora

3.1. ANTECEDENTS (FINS A 2005)

En aquest apartat es resumeixen les principals activitats del grup investigador que constitueix el IUPA. No es pretén donar una informació exhaustiva ni remuntar-se als inicis dels nostres treballs; únicament s'inclouen els indicadors clàssics utilitzats en investigació, és a dir, els projectes aconseguits en convocatòries públiques competitives, els contractes i els convenis més rellevants amb empreses i amb l'Administració central o autonòmica, i els articles científics publicats en revistes internacionals referenciades en l'ISI Web of Knowledge, i únicament els relatius al **període 2000-2005**.

En la introducció d'aquesta memòria ja s'han comentat algunes línies generals relatives al nostre historial investigador. A més del que s'ha indicat en el dit apartat, cal assenyalar que investigadors del IUPA han promogut la creació de la Unitat Associada d'Ecotoxicologia Marina juntament amb l'Institut d'Aqüicultura Marina de Torre la Sal (IATS) del Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC). Per part del IUPA, els membres que formen part de la Unitat Associada són el doctor Francisco López (director) i els doctors Roque Serrano i Félix Hernández.

3.1.1. Projectes d'investigació

Codi del projecte: —

Títol: *Estudio de las impurezas en el proceso de fabricación de la ϵ -caprolactama. Mejora de la calidad.*

Font de finançament: Ministeri d'Educació i Ciència (Projecte I+D Programa FEDER).

Import: 76.388 euros.

Data de començament: 01/11/1998. **Data de finalització:** 31/10/2000.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Altres investigadors: Francisco López Benet, Joaquim Beltran Arandes, Antoni Roig Navarro, Miguel Carda Usó, Abel Herreros Bastero, José Luis Pujol Sánchez, María Teresa Castillo de Casas i Nobuyuki Taenaka.

Codi del projecte: P1 A98-08.

Títol: *Mejora de la sensibilidad y capacidad identificativa en la determinación de contaminantes orgánicos mediante GC/MS/MS.*

Font de finançament: Fundació Caixa Castelló-Bancaixa.

Import: 15.926 euros.

Data de començament: 06/11/1998. **Data de finalització:** 06/11/2000.

Investigador principal: Francisco López Benet.

Altres investigadors: Joaquim Beltran Arandes i Antoni Francesc Roig Navarro.

Codi del projecte: —

Títol: *Nuevas estrategias en la determinación de residuos de plaguicidas y de metabolitos en fluidos biológicos. Simplificación de la etapa de preparación de muestra.*

Font de finançament: Fundació Caixa Castelló-Bancaixa.

Import: 32.815 euros.

Data de començament: 06/11/1998. **Data de finalització:** 06/11/2001.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Altres investigadors: Juan Vicente Sancho Llopis, Roque Serrano Gallego i Ángel Durán Martínez.

Codi del projecte: GV98-2-130.

Títol: *Estudio de la contaminación por metales en aguas y sedimentos de zonas húmedas de la Comunidad Valenciana. Análisis de especies organometálicas. Evaluación del riesgo potencial para los organismos vivos.*

Font de finançament: Generalitat Valenciana.

Import: 22.357 euros.

Data de començament: 01/01/1999. **Data de finalització:** 31/12/2000.

Investigador principal: Juan Vicente Sancho Llopis.

Altres investigadors: Joaquim Beltran Arandes, Roque Serrano Gallego, Antoni Francesc Roig Navarro i Elena Pitarch Arquimbau.

Codi del projecte: PB98-1043.

Títol: *Estudio del potencial de LC-MS/MS al análisis de plaguicidas en sangre y orina, con especial énfasis en la identificación y elucidación de metabolitos.*

Font de finançament: Ministeri d'Educació i Ciència.

Import: 21.035 euros.

Data de començament: 30/12/1999. **Data de finalització:** 30/12/2002.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Altres investigadors: Francisco López Benet, Juan Vicente Sancho Llopis, Roque Serrano Gallego i Joaquim Beltran Arandes.

Codi del projecte: HID99-0597-C02-01.

Títol: *El boro como indicador de procesos hidrogeoquímicos.*

Font de finançament: Ministeri d'Educació i Ciència.

Import: 47.388 euros.

Data de començament: 01/01/2000. **Data de finalització:** 01/01/2003.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Altres investigadors: Antoni Roig Navarro i Antonio Pulido Bosch.

Codi del projecte: GR00-73.

Títol: *Estudio de los niveles de concentración de contaminantes organoclorados ambientales en tejidos humanos.*

Font de finançament: Generalitat Valenciana (ajudes a grups d'investigació).

Import: 11.419 euros.

Data de començament: 01/01/2000. **Data de finalització:** 01/01/2001.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Altres investigadors: Francisco López Benet, Juan Vicente Sancho Llopis, Joaquim Beltran Arandes, Roque Serrano Gallego, Antoni Francesc Roig Navarro i Elena Pitarch Arquimbau.

Codi del projecte: AE01-10.

Títol: *Implantación del sistema de aseguramiento de calidad de buenas prácticas de laboratorio (BPL, GLP) en un laboratorio de investigación.*

Font de finançament: Generalitat Valenciana (acció especial).

Import: 4.808 euros.

Data de començament: 01/01/2001. **Data de finalització:** 31/10/2001.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Altres investigadors: Francisco López Benet, Juan Vicente Sancho Llopis, Joaquim Beltran Arandes, Roque Serrano Gallego, Antoni Francesc Roig Navarro i Elena Pitarch Arquimbau.

Codi del projecte: GR01-6.

Títol: *Determinación de residuos de plaguicidas en productos vegetales.*

Font de finançament: Generalitat Valenciana (ajudes per a grups d'investigació).

Import: 3.305 euros.

Data de començament: 01/01/2001. **Data de finalització:** 30/11/2001.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Altres investigadors: Francisco López Benet, Juan Vicente Sancho Llopis, Joaquim Beltran Arandes, Roque Serrano Gallego, Antoni Francesc Roig Navarro i Elena Pitarch Arquimbau.

Codi del projecte: GV00-019-2.

Títol: *Problemática de los contaminantes organoclorados en piscicultura. Bioacumulación de los plaguicidas y PCB a través de los alimentos de origen marino y su posible incidencia en el hombre.*

Font de finançament: Generalitat Valenciana.

Import: 13.582 euros.

Data de començament: 01/01/2001. **Data de finalització:** 01/01/2003.

Investigador principal: Roque Serrano Gallego.

Altres investigadors: Joaquim Beltran Arandes i Antoni Francesc Roig Navarro.

Codi del projecte: —

Títol: *Simplificación de la etapa de preparación de muestra en la determinación de residuos de pesticidas mediante microextracción en fase sólida.*

Font de finançament: Fundació Caixa Castelló-Bancaixa.

Import: 23.041 euros.

Data de començament: 01/01/2001. **Data de finalització:** 01/01/2003.

Investigador principal: Joaquim Beltran Arandes.

Altres investigadors: Antoni Francesc Roig Navarro i Elena Pitarch Arquimbau.

Codi del projecte: P1-1B2001-11.

Títol: *Establecimiento de un programa de vigilancia e investigación de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas de la Comunidad Valenciana.*

Font de finançament: Fundació Caixa Castelló-Bancaixa.

Import: 24.809 euros.

Data de començament: 01/11/2001. **Data de finalització:** 01/11/2003.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Altres investigadors: Ignacio Morell Evangelista, Francisco López Benet i Juan Vicente Sancho Llopis.

Codi del projecte: AGL2002-10127-E.

Títol: *Aseguramiento de la calidad en el laboratorio de análisis de residuos de plaguicidas. Certificado en Buenas Prácticas de Laboratorio.*

Font de finançament: acció especial, Ministeri de Ciència i Tecnologia.

Import: 33.000 euros.

Data de començament: 01/10/2003. **Data de finalització:** 31/12/2004.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Altres investigadors: —

Codi del projecte: AGL2002-04224-C02-01.

Títol: *Mejora de la calidad organoléptica y nutritiva del tomate.*

Font de finançament: Ministeri de Ciència i Tecnologia.

Import: 69.000 euros.

Data de començament: 01/12/2002. **Data de finalització:** 01/12/2005.

Investigador principal: Joaquim Beltran Arandes.

Altres investigadors: Francisco López Benet i Mónica Asunción Hurtado Ruiz.

Codi del projecte: P1 1B2003-08.

Títol: *Depuración del ácido domoico en dos bivalvos de interés comercial de la Comunidad Valenciana, la chirla (Chamelea gallina) y la tellina (Donax trunculus). Estudio de la efectividad de la n-acetil-cisteína como agente detoxificador.*

Font de finançament: Universitat Jaume I-Fundació Caixa Castelló.

Import: 12.100 euros.

Data de començament: 01/12/2003. **Data de finalització:** 31/12/2005.

Investigador principal: Roque Serrano Gallego.

Altres investigadors: Joaquim Beltran Arandes i Elena Pitarch Arquimbau.

Codi del projecte: —

Títol: *Implementación de estructuras de datos medioambientales (IDM). Prototipo de sistemas de información geográfica a la gestión de recursos hídricos.*

Font de finançament: Fundació Caixa Castelló-Bancaixa.

Import: 16.900 euros.

Data de començament: 15/11/2002. **Data de finalització:** 15/11/2005.

Investigador principal: Michael Gould.

Altres investigadors: Ignacio Morell Evangelista.

3.1.2. Convenis i contractes de col·laboració.

Títol: *Estudio de las impurezas en el proceso de fabricación de la e-caprolactama. Mejora de la calidad.*

Empresa: Proquimed, S.A.

Import: 18.030 euros.

Data de començament: 01/11/1998. **Data de finalització:** 30/10/2000.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: *Análisis de trazas de compuestos de azufre en productos derivados del petróleo mediante GC-MS.*

Empresa: BP Oil.

Import: 3.005 euros.

Data de començament: 25/05/2000. **Data de finalització:** 25/08/2000.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: *Examen y evaluación en el área de residuos de productos fitosanitarios, para su inclusión en la lista comunitaria del anexo I de la Directiva 91/414/CEE, relativa a la comercialización de los mismos.*

Empresa: INIA.

Import: 60.100 euros.

Data de començament: 1996. **Data de finalització:** 2000.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: *Investigación de plaguicidas en las aguas subterráneas de la vega media-baja del Segura.*

Empresa: Institut Geològic i Miner d'Espanya.

Import: 10.362 euros.

Data de començament: 29/06/2000. **Data de finalització:** 28/02/2001.

Investigadors principals: Félix Hernández Hernández i Ignacio Morell Evangelista.

Títol: *Monitoring chlorpyrifos (and chlorpyrifos-methyl) surface water concentrations following use in citrus orchards, Spain-2000-2001.*

Empresa: Dow AgroSciences, S.A.

Import: 55.058 euros.

Data de començament: 01/08/2000. **Data de finalització:** 15/05/2002.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.



Títol: *Planificación de un modelo de gestión de aguas subterráneas en los sectores septentrional de la Plana de Castellón y meridional del subsistema de Javalambre.*

Empresa: FACSA.

Import: 18.030 euros.

Data de començament: 26/09/2000. **Data de finalització:** 26/09/2001.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: *Actualización del inventario de puntos de agua del área provincial de Castellón perteneciente a la cuenca hidrográfica del río Ebro*

Empresa: Confederació Hidrogràfica de l'Ebre.

Import: 6.000 euros.

Data de començament: 01/01/2001. **Data de finalització:** 21/12/2001.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: *Diagnóstico de los recursos hídricos subterráneos en la provincia de Castellón. Recopilación y evaluación de la información.*

Empresa: Diputació Provincial de Castelló.

Import: 11.800 euros.

Data de començament: 01/01/2001. **Data de finalització:** 15/09/2001.
Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: *Evaluación de los recursos hídricos en el entorno Patecas.*

Empresa: Conselleria d'Obres Públiques, Generalitat Valenciana.

Import: 11.800 euros.

Data de començament: 01/02/2001. **Data de finalització:** 01/07/2001.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: *Caracterización físico-química de los residuos sólidos y líquidos del proceso de gasificación.*

Empresa: Environmental International Engineering, S.L.

Import: 5.986 euros.

Data de començament: 16/11/2001. **Data de finalització:** 16/11/2002.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: *Estudio de recarga artificial de acuíferos de la provincia de Castellón.*

Empresa: Diputació Provincial de Castelló.

Import: 11.731 euros.

Data de començament: 01/12/2001. **Data de finalització:** 30/10/2002.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: *Análisis de residuos de flazasulfurón en muestras de tomate.*

Empresa: Centro Tecnológico Agrario de Extremadura.

Import: 11.500 euros.

Data de començament: 18/06/2002. **Data de finalització:** 18/10/2002.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: *Investigación de contaminantes orgánicos en las aguas de lixiviado de residuos urbanos de la planta de compostaje de Onda.*

Empresa: RECIPLASA.

Import: 33.000 euros.

Data de començament: 03/10/2002. **Data de finalització:** 03/10/2004.

Investigadors principals: Félix Hernández Hernández i Francisco López Benet.

Títol: *Desarrollo y transferencia de metodología analítica para el control reglamentario de sustancias prioritarias en aguas de acuerdo con la Directiva marco 2000/60/CE.*

Empresa: IPROMA, S.L.

Import: 30.000 euros.

Data de començament: 01/03/2003. **Data de finalització:** 01/03/2004.

Investigadors principals: Félix Hernández Hernández i Francisco López Benet.

Títol: *Determinación analítica de residuos de productos fitosanitarios en cultivos menores en conformidad con los principios de las Buenas Prácticas de Laboratorio.*

Empresa: INIA.

Import: 160.000 euros.

Data de començament: 31/01/2003. **Data de finalització:** 31/12/2003.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: *Estudio en cumplimiento con los principios de las BPL sobre residuos de herbicidas en olivas y en aceite. Cálculo del factor de transferencia.*

Empresa: TRAGSATEC, S.A.

Import: 38.657 euros.

Data de començament: 31/10/2003. **Data de finalització:** 31/10/2004.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: *Desarrollo de la estrategia sobre la calidad del aire.*

Empresa: Conselleria de Medi Ambient, Generalitat Valenciana.

Import: 11.960 euros.

Data de començament: 20/01/2003. **Data de finalització:** 31/12/2003.

Investigador principal: Antoni Roig Navarro.

Títol: *Estudio piezométrico de la Plana de Castellón.*

Empresa: Diputació Provincial de Castelló.

Import: 10.363 euros.

Data de començament: 06/02/2003. **Data de finalització:** 06/12/2003.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: *Los estudios del modelo matemático del flujo del acuífero de la Plana de Castellón.*

Empresa: Diputació Provincial de Castelló.

Import: 10.363 euros.

Data de començament: 06/02/2003. **Data de finalització:** 06/02/2004.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: *Elaboración de un protocolo de ensayo para determinar LMR y factores de transformación aceituna/aceite.*

Empresa: Ministeri d'Agricultura, Pesca i Alimentació.

Import: 12.000 euros.

Data de començament: 2004. **Data de finalització:** 2004.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: *Estudios de residuos de herbicidas en aceituna y aceite de oliva virgen y realización de ensayos para la determinación del factor de transferencia de residuos de productos fitosanitarios en el proceso de transformación de aceituna a aceite.*

Empresa: TRAGSATEC.

Import: 97.440 euros.

Data de començament: 12/01/2005. **Data de finalització:** 12/01/2006.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: *Determination of pesticide residues in fruit and vegetables.*

Empresa: Waters Cromatografía, S.A.

Import: 5.800 euros.

Data de començament: 22/09/2004. **Data de finalització:** 22/09/2005.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: *Desarrollo y aplicación de metodología analítica para la identificación y confirmación de contaminantes ambientales persistentes en muestras de tejido adiposo humano por GC-MS/MS y GC-TOF-MS.*

Empresa: Institut Valencià d'Oncologia (IVO).

Import: 12.528 euros.

Data de començament: 01/01/2005. **Data de finalització:** 31/12/2005.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: *Investigación de contaminantes orgánicos en las aguas de lixiviado de residuos urbanos de la planta de compostaje de Onda.*

Empresa: RECIPLASA.

Import: 15.000 euros.

Data de començament: 03/10/2004. **Data de finalització:** 03/10/2005.

Investigadors principals: Félix Hernández Hernández i Francisco López Benet.

Títol: *Convenio específico de colaboración entre el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Universitat Jaume I, relativo a la participación de personal investigador de dicha universidad en el proyecto de investigación administrado por el CSIC sobre partículas atmosféricas en suspensión en la Comunidad Valenciana.*

Empresa: CSIC.

Import: 12.000 euros.

Data de començament: 30/09/2004. **Data de finalització:** 30/09/2005.

Investigador principal: Antoni F. Roig i Navarro.

Títol: *Delimitación de perímetros de protección de los pozos de La Mallà.*

Empresa: Ajuntament de Nules.

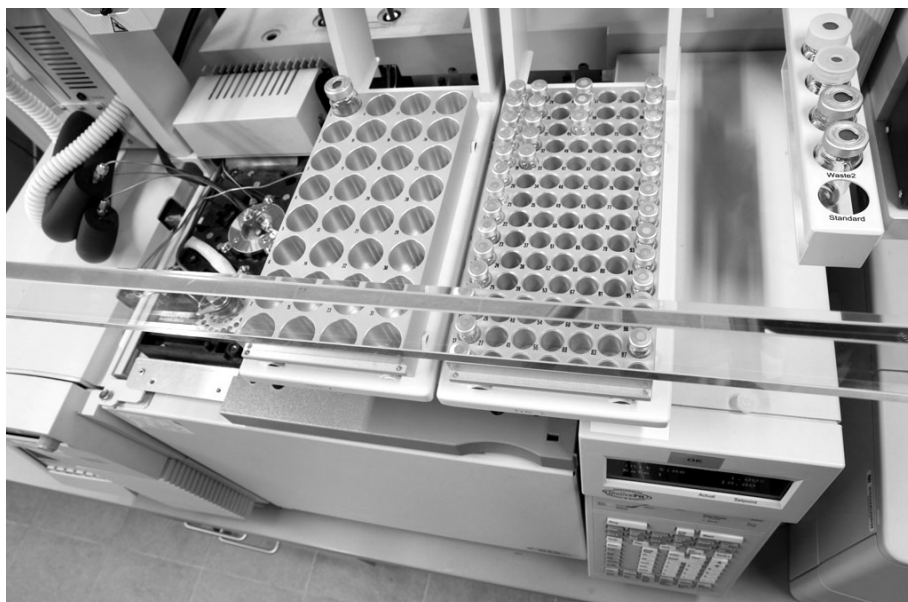
Import: 6.000 euros.

Data de començament: 10/2005. **Data de finalització:** 01/2006.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: *Caracterización geológica de hidrogeológica de un sector de la partida Baladral, en relación con la implantación del polígono medioambiental de levante en el término municipal de Fanzara (Castellón).*

Empresa: F. F. Entropics.



Import: 60.000 euros.

Data de començament: 11/2004. **Data de finalització:** 07/2005.

Investigadors principals: Ignacio Morell Evangelista i José Ramón Jiménez.

Títol: *Análisis de residuos de plaguicidas en muestras vegetales realizados bajo los principios de las Buenas Prácticas de Laboratorio (BPL) para varias empresas del sector de los fitosanitarios.*

Import global: 452.076 euros.

3.1.3 Publicacions

Se citen les publicacions rellevants des de l'any 2000. S'indica si és un article (A), capítol d'un llibre (CL) o revisió (R) al final del títol.

Persistent organochlorines, organophosphorus compounds and heavy elements in common whale (Balaenoptera physalus) from the western Mediterranean Sea. A.

F. Hernández, R. Serrano, A. F. Roig i Navarro, Y. Martínez-Bravo, F. J. López.
Marine Pollution Bulletin, 40, 426-433 (2000).

Determination of glyphosate residues in plants by precolumn derivatisation and coupled-column liquid chromatography with fluorescence detection. A.

F. Hernández, C. Hidalgo, J. V. Sancho.
Journal AOAC International, 83, 728-734 (2000).

Use of solid phase microextraction for the quantitative determination of herbicides in soil and water samples. A.

F. Hernández, J. Beltran, F. J. López, J. V. Gaspar.
Analytical Chemistry, 72, 2313-2322 (2000).

Multiresidue procedures for determination of triazine and organophosphorus pesticides in water by use of large-volume PTV injection in gas chromatography. A.

M. Forcada, J. Beltran, F. J. López, F. Hernández.
Chromatographia, 51, 362-368 (2000).

Solid phase microextraction in pesticide residue analysis. a review. R.

J. Beltran, F. J López, F. Hernández.

Journal of Chromatography A, Thematic Issue on SPE (Editors Poole and Wilson), 885, 389-404 (2000).

Direct Determination of Chlorpyrifos and Its Main Metabolite 3,5,6-Trichloro-2-Pyridinol in Human Serum and Urine by Coupled-Column Liquid Chromatography-Electrospray-Tandem Mass Spectrometry. A.

J. V. Sancho, Ó. J. Pozo, F. Hernández.

Rapid Communications in Mass Spectrometry, 14, 1485-1490 (2000).

Estrategies for the sample treatment simplification and sensitivity improvement in pesticide residue analysis: application to the analysis of polar pesticides and selected metabolites in water. CL.

F. Hernández.

IRSA, Quad. Ist. Ric. Acque, 112, 301-338, ISSN: 0390-6329 (2000).

El agua en Castellón: un reto para el siglo XXI. L.

I. Morell, F. Hernández.

Publicacions de la Universitat Jaume I, Athenea, 538 pàgines, ISBN: 84-8021-333-7 (2000).

Evaluation of porous cup soil-samplers under laboratory conditions. Comparison of ceramic and PTFE cups. A.

I. Morell, J. M. Sanchez-Perez.

Toxicological and Environmental Chemistry, 74:231-244 (2000).

Toxicity and bioconcentration of chlorpyrifos in aquatic organisms: Artemia parthenogenetica (Crustacea), Gambusia affinis, and Aphanis iberus (Pisces). A.

I. Varó, R. Serrano, E. Pitarch, F. Amat, F. J. López, J. C. Navarro.

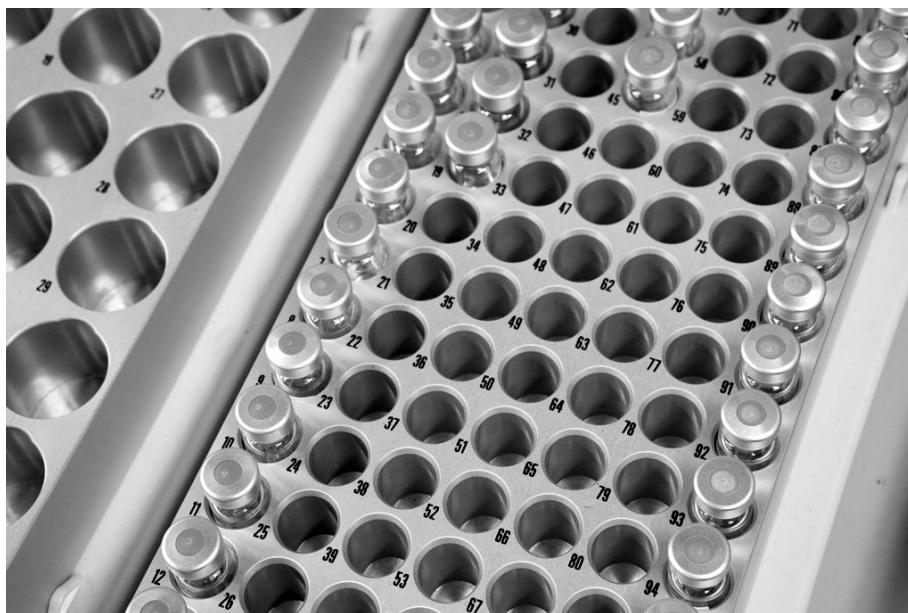
Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 65, 623-630 (2000).

Influence of wastewater versus groundwater on young citrus trees. A.

V. Reboll, M. Cerezo, A. F. Roig, V. Flors, L. Lapeña, P. García.

Journal of the Science of Food and Agriculture, 80, 1441-1446 (2000).

Procesos electródicos del nafi3n y del azul de prusia/nafi3n sobre electrodo transparente de 3xido de indio-esta3o: un modelo de electrodo multicapa. L.



F. Vicente, A. F. Roig, J. J. García, A. Sanmatías.
Ed. Moliner-40, 147 páginas, ISBN: 84-931188-6-9 (2000).

Strategy for water analysis using ICP-MS. A.

J. L. Fernández Turiel, J. F. Llorens, F. López Vera, C. Gómez Artola, I. Morell, D. Gimeno.

Fresenius J. Anal. Chem. 368 (6): 601-606 (2000).

Simultaneous speciation of arsenic species and chromium (VI) by high performance liquid chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry. A.

A. F. Roig Navarro, Y. Martínez Bravo, F. J. López, F. Hernández.

Journal of Chromatography A, 912, 319-327 (2001).

Gas chromatographic determination of organochlorine and organophosphorus pesticides in human fluids using solid phase microextraction (SPME). A.

F. J. López, E. Pitarch, S. Egea, J. Beltran, F. Hernández.

Analytica Chimica Acta, 433, 217-22 (2001).

Multiresidue determination of organophosphorus and organochlorine pesticides in human biological fluids by capillary gas chromatography. A.

E. Pitarch, F. J. López, R. Serrano, F. Hernández.

Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 369, 502-509 (2001).

Application of column-switching liquid chromatography to the determination of polar herbicides in different environmental matrices. MCPA as a case study. A.

F. Hernández, C. Hidalgo, S. Grimalt, J. V. Sancho.

Química Analítica, 20, 81-91 (2001).

Study of matrix effects on the direct trace analysis of acidic pesticides in water using various liquid chromatographic modes coupled to tandem mass spectrometric detection. A.

E. Dijkman, D. Mooibroek, R. Hoogerbrugge, E. Hogendoorn, J. V. Sancho, Ó. Pozo, F. Hernández.

Journal of Chromatography A, 926, 113-125 (2001).

Determination of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid and its main metabolite 4-chloro-2-methylphenol in water and soil by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. A.

Ó. Pozo, E. Pitarch, J. V. Sancho, F. Hernández.

Journal of Chromatography A, 923, 75-85 (2001).

Gas chromatographic determination of selected pesticides in human serum by head-space solid phase microextraction. A.

J. Beltran, E. Pitarch, S. Egea, F. J. López, F. Hernández.

Chromatographia, 54, 757-763 (2001).

Multielemental determination of arsenic, selenium and chromium (VI) species in water by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. A.

Y. Martínez Bravo, A. F. Roig i Navarro, F. J. López, F. Hernández.

Journal of Chromatography A, 926, 265-274 (2001).

Rapid direct determination of pesticides and metabolites in environmental water samples at sub-ppb level by on line solid phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. A.

F. Hernández, J. V Sancho, Ó. Pozo, A. Lara, E. Pitarch.

Journal of Chromatography A, 939, 1-11 (2001).

Physico-chemical processes in a vadose zone during the infiltration of treated wastewater used for irrigation: application of the NETPATH model. A.

M. V. Esteller, I. Morell, C. Almeida.

Environmental Geology, 40(7): 923-930 (2001).

Head-space solid phase microextraction in combination with gas chromatography and tandem mass spectrometry for the determination of organochlorine and organophosphorus pesticides in whole human blood. A.

F. Hernández, E. Pitarch, J. Beltran, F. J. López.

Journal of Chromatography B, 769, 65-77 (2002).

Multiresidue determination of endosulfan and metabolic derivatives in human adipose tissue using automated liquid chromatographic clean-up and gas chromatographic analysis. A.

F. Hernández, E. Pitarch, R. Serrano, J. V. Gaspar, N. Olea.

Journal of Analytical Toxicology, 26, 94-103 (2002).

Different quantization approaches for xenobiotics in human urine samples by liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry. A.

J. V. Sancho, Ó. Pozo, F. J. López, F. Hernández.

Rapid Communications in Mass Spectrometry, 16, 639-645 (2002).

Determination of organochlorine compounds in human adipose tissue using automated liquid chromatographic clean-up and gas chromatography-tandem mass spectrometry. A.

F. Hernández, E. Pitarch, R. Serrano, C. Guerrero.

Chromatographia, 55, 715-721 (2002).

Direct determination of alkyl phosphates in human urine by liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry. A.

F. Hernández, J. V. Sancho, Ó. Pozo.

Rapid Communications in Mass Spectrometry, 16, 1766-1773 (2002).

Bioaccumulation of chlorpyrifos through an experimental food chain: study of protein HSP70 as biomarker of sublethal stress in fish. A.

I. Varó, R. Serrano, E. Pitarch, F. Amat, F. J. López, J. C. Navarro.

Archives Environmental Contamination Toxicology, 45, 229-235 (2002).

Direct Analysis of Abscisic Acid in Crude Plant Extracts by Liquid Chromatography-Electrospray/Tandem Mass Spectrometry. A.

A. Gómez-Cadenas, Ó. J. Pozo, P. García-Agustín, J. V. Sancho.
Phytochem. Anal., 13, 228-23 (2002).

Determination of low concentrations of organochlorine pesticides and PCBs in fish feed and fish tissues from aquaculture activities by gas chromatography with tandem mass spectrometry. A.

R. Serrano, M. Barreda, E. Pitarch, F. Hernández.
Journal of Separation Science, 23, 75-86 (2003).

Determination of abamectin and azadirachtin residues in orange samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. A.

Ó. Pozo, J. M. Marín, J. V. Sancho, F. Hernández.
Journal of Chromatography A, 992, 133-140 (2003).

Direct determination of paclobutrazol residues in pear samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. A.

J. V. Sancho, Ó. Pozo, T. Zamora, S. Grimalt, F. Hernández.
Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 4202-4206 (2003).

Rapid determination of fosetyl-aluminium residues in lettuce by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. A.

F. Hernández, J. V. Sancho, Ó. Pozo, C. Villaplana, M. Ibáñez, S. Grimalt.
Journal of AOAC International, 86, 832-838 (2003).

Biomagnification study on organochlorine compounds in marine aquaculture: the sea bass (*Dicentrarchus labrax*) as a model. A.

R. Serrano, A. Simal-Julián, E. Pitarch, I. Varó, J. C. Navarro, F. Hernández.
Environmental Science & Technology, 37, 3375-3381 (2003).

Rapid multiresidue determination of organochlorine and organophosphorus compounds in human serum by solid phase extraction and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. A.

E. Pitarch, R. Serrano, F. J. López, F. Hernández.
Analytical and Bioanalytical Chemistry, 376, 189-197 (2003).

Application of solid phase microextraction to the determination of pyrethroid residues in vegetable samples by GC-MS. A.

J. Beltran, A. Peruga, E. Pitarch, F. J. López, F. Hernández.
Analytical and Bioanalytical Chemistry, 376, 502-511 (2003).

Direct determination of 1-naphtol in human urine by coupled-column liquid chromatography with fluorescent detection. A.

J. V. Sancho, R. A. Cabanes, F. J. López, F. Hernández.
Chromatographia, 58, 565-569 (2003).

The versatility of coupled-column LC. A.

E. A. Hogendoorn, P. Van Zoonen, F. Hernández.
LC-GC Europe, 16, 44-51 (2003).

Geoestadística y modelos matemáticos en Hidrogeología. L.

J. Mateu, I. Morell.
Col·lecció Medi Ambient, 1, Publicacions de la Universitat Jaume I, ISBN 84-8021-417-1, 312 pàgines (2003).

Contribución de las actividades agrícolas a la presencia de sulfatos en los acuíferos costeros. El caso de la Plana de Castellón. CL.

I. Morell, J. Muñón.
«Los acuíferos costeros y las desaladoras», Eds. Pulido-Bosch, Vallejos y Pulido-Leboeuf, Universidad de Almería, ISBN 84-607-3936-8 (2003).

La gestión de los acuíferos costeros: entre la intrusión marina y las desaladoras. CL.

I. Morell.
«Gestión y contaminación de recursos hídricos», Eds. Pulido-Bosch y Vallejos, Universidad de Almería, ISBN 84-8240-662-0 (2003).

El marjal de Almenara. CL.

I. Morell.
«Conflictos entre el desarrollo de las aguas subterráneas y la conservación de los humedales: litoral mediterráneo», Eds. Fornés y Llamas, Fundación Marcelino Botín, pàgines 65-75 (2003).

Liquid Chromatography and Tandem Mass Spectrometry: a Powerful Approach for the Sensitive and Rapid Multiclass Determination of Pesticides and Transformation Products in Water. A.

J. V. Sancho, Ó. Pozo, F. Hernández.
The Analyst, 129, 38-44 (2004).

Potential of capillary column switching liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the quantitative trace analysis of small molecules. Application to the on-line screening of drugs in water. A.

E. Pitarch, F. Hernández, J. Ten Hove, H. Meiring, W. Niesing, E. Dijkman, L. Stolker, E. A. Hogendoorn.
Journal of Chromatography A, 1031, 1-9 (2004).

Use of quadrupole-time of flight mass spectrometry in environmental analysis: elucidation of transformation products of triazine herbicides in water after UV exposure. A.

M. Ibáñez, J. V. Sancho, Ó. J. Pozo, F. Hernández.
Analytical Chemistry, 76, 1328-1335 (2004).

Simultaneous Determination of Multiple Phytohormones in Plant Extracts by Liquid Chromatography-Electrospray-Tandem Mass Spectrometry. A.

A. Durgbanshi, V. Arbona, Ó. Pozo, O. Miersch, J. V. Sancho, A. Gómez-Cadenas.
Journal of Agricultural and Food Chemistry. 53, 8437-8442 (2005).

Application of solid phase microextraction for the determination of soil fumigants in water and soil samples. A.

S. Fuster, J. Beltran, F. J. López, F. Hernández.
Journal Separation Science, 28, 98-103 (2005)

Evaluation of different quantitative approaches for the determination of non easily ionisable molecules by different atmospheric pressure interfaces used in LC-MS/MS. Abamectin as case of study. A.

S. Grimalt, Ó. J. Pozo, J. M. Marín, J. V. Sancho, F. Hernández.
Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 16, 1619-1630 (2005).

Liquid Chromatography: Multidimensional. CL.

F. Hernández, J. V. Sancho.

«*Encyclopedia of Analytical Science. 2nd Edition*», Paul J.Worsfold, Alan Townshend and Colin F. Poole Eds., Elsevier, Oxford. Volum 5, pàgines 197-204 (2005).

Potential of gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry for quantification and confirmation of organohalogen xenoestrogen compounds in human breast tissues. A.

F. Hernández, T. Portolés, E. Pitarch, F. J. López, J. Beltran, C. Vázquez.
Analytical Chemistry, 77, 7662-7672 (2005).

Strategies for Quantification and Confirmation of Multi-class Polar Pesticides and Transformation Products in Water by LC-MS/MS Using Triple Quadrupole and Hybrid Quadrupole-Time of Flight Analysers. A.

F. Hernández, Ó. J. Pozo, J. V. Sancho, F. J. López, J. M. Marín, M. Ibáñez.
TRAC, Trends in Analytical Chemistry, 24, 596-612 (2005). Escrit per invitació.

Critical review of the application of liquid chromatography/mass spectrometry to the determination of pesticide residues in biological samples. R.

F. Hernández, J. V. Sancho, Ó. J. Pozo.
Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382, 934-946 (2005). Escrit per invitació.

Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethyl phosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. A.

M. Ibáñez, Ó. J. Pozo, J. V. Sancho, F. J. López, F. Hernández.
Journal of Chromatography A, 1081, 145-155 (2005).

Use of quadrupole time-of-flight mass spectrometry in the elucidation of unknown compounds present in environmental water. A.

M. Ibáñez, Ó. J. Pozo, J. V. Sancho, W. Niessen, F. Hernández.
Rapid Communications in Mass Spectrometry, 19, 169-178 (2005).

Determinación y confirmación de xenoestrógenos por GC-MS/MS en muestras de tejido mamario. A.

T. Portolés, E. Pitarch, F. J. López, J. Beltran, F. Hernández, C. Vázquez.
Clinical and Translational Oncology, 7, 57 (2005).

Residue determination of cyromazine and its metabolite melamine in chard samples by ion-pair liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. A.

J. V. Sancho, M. Ibáñez, S. Grimalt, Ó. J. Pozo, F. Hernández.
Analytica Chimica Acta, 530, 237-243 (2005).



Geoquímica isotópica del boro en áreas termales asociadas al vulcanismo activo. Casos de la isla de Ischia (Italia) y San Miguel (Azores, Portugal). CL. Morell, A. Pulido-Boxee, J. Virgilio, L. Dáñele. *Agua. Minería y Medio Ambiente. Libro Homenaje al Profesor Rafael Fernández Rubio.* IGME (2005).

3.1.4. Tesis doctorals

Títol: *Determinación experimental del balance hídrico del suelo y evaluación de la contaminación asociada a las prácticas agrícolas.*

Doctorand: Juan Tuñón Colom.

Universitat/centre: Universitat Jaume I, Escola Superior de Tecnologia i Ciències Experimentals.

Any: 2000. **Qualificació:** apte cum laude.

Director: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: *Hidrogeología de los acuíferos triásicos de las sierras del Espadán y la Calderona.*

Doctorand: Policarpo Garay Martín.

Universitat/centre: Universitat de València.

Any: 2000. **Qualificació:** apte cum laude.

Director: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: *Estudio de la inyección de grandes volúmenes en cromatografía de gases capilar. Aplicación al análisis de residuos de plaguicidas.*

Doctoranda: María Forcada Ortells.

Universitat/centre: Universitat Jaume I, Escola Superior de Tecnologia i Ciències Experimentals.

Any: 2001. **Qualificació:** apta cum laude.

Directores: Félix Hernández Hernández i Joaquim Beltran Arandes.

Títol: *Desarrollo de metodología analítica para la determinación de plaguicidas organofosforados y organoclorados en muestras biológicas humanas.*

Doctoranda: Elena Pitarch Arquimbau.

Universitat/centre: Universitat Jaume I, Escola Superior de Tecnologia i Ciències Experimentals.

Any: 2001. **Qualificació:** apta cum laude (doctorat europeu).

Directores: Félix Hernández Hernández i Roque Serrano Gallego.

Títol: *Determinación de residuos de fungicidas en productos vegetales mediante técnicas cromatográficas avanzadas.*

Doctoranda: Tatiana Zamora Zamora.

Universitat/centre: Universitat Jaume I, Escola Superior de Tecnologia i Ciències Experimentals.

Any: 2004. **Qualificació:** apta cum laude.

Director: Félix Hernández Hernández i Francisco López Benet.

Títol: *Potencial del acoplamiento instrumental cromatografía líquida-espectrometría de masas en tándem (LC/(LC)-MS/MS) para la determinación de residuos de plaguicidas y metabolitos en muestras ambientales y biológicas.*

Doctorand: Óscar Pozo Mendoza.

Universitat/centre: Universitat Jaume I, Escola Superior de Tecnologia i Ciències Experimentals.

Any: 2004. **Qualificació:** apte cum laude (doctorat europeu).

Directors: Félix Hernández Hernández i Juan Vicente Sancho Llopis.

3.1.5. Línies d'investigació

Al llarg dels quasi 20 anys de treball del grup d'investigació que constitueix el IUPA, s'han desenvolupat diversos projectes d'investigació en temes relacionats principalment amb la problemàtica analítica, ambiental i toxicològica dels plaguicides. No es pretén en aquesta memòria presentar una recopilació detallada de totes aquestes activitats, sinó únicament resumir aquelles que es consideren més rellevants i que estan relacionades amb l'àmbit d'actuació de l'Institut. Si diferenciem entre les distintes seccions que conformen el IUPA, aquestes es poden agrupar de la manera següent:

Secció d'Investigacions Analítiques

Impacte dels plaguicides sobre la qualitat de les aigües

Es tracta d'una de les principals línies d'investigació desenvolupades per l'antic GIMARN, que va donar lloc a diversos convenis de col·laboració i projectes d'investigació. Entre aquests, cal destacar els successius convenis amb la Conselleria d'Agricultura i Pesca de la Generalitat Valenciana sobre *Residus de plaguicides en aigües naturals* que, al llarg de la dècada dels anys 90, va permetre un millor coneixement de l'estat de contaminació de les aigües de la Comunitat Valenciana, tant superficials com subterrànies. També rellevants van ser els estudis realitzats per encàrrec de l'Institut Geològic i Miner d'Espanya (IGME). El primer d'ells, *Estudios de contaminación de aguas subterráneas por plaguicidas. Determinación de residuos, evolución y procesos físico-químicos en las zonas saturada y no saturada*, va permetre tenir un millor coneixement de la mobilitat de plaguicides seleccionats en sòl i en ZNS, així com de les possibilitats de contaminació de les aigües subterrànies en l'àrea citrícola de la Comunitat Valenciana. A través d'un segon estudi, *Investigación de plaguicidas en las aguas subterráneas de la Vega media-baja del río Segura*, es van poder establir les zones més vulnerables davant la contaminació per plaguicides en aquesta àrea de Múrcia, d'àmplia tradició agrícola.

La problemàtica de la contaminació d'aigües per plaguicides també s'ha abordat en diversos projectes. En un primer projecte de la CICYT, l'any 1991, es va abordar l'estudi de la *Contaminación de origen agrícola en el subsistema acuífero de la Plana de Castellón*, i es van obtenir dades d'interès sobre la presència de plaguicides i de nitrats en les dites aigües. Posteriorment, el projecte de la UE *Development of Analytical and Sampling Methods for Priority Pesticides and Relevant Transformation Products in Aquifers*, Environment 1991-94, mitjançant sengles convenis amb la Universitat

Politécnica de Catalunya i amb la Conselleria d'Obres Públiques, Habitatge i Aigües (Direcció General d'Aigües) del Govern de Canàries, va permetre realitzar nombroses experiències de camp i de laboratori a fi d'investigar la presència de plaguicides prioritaris i dels seus principals productes de transformació en aqüífers de Canàries i de Catalunya.

En dates més recents, s'ha aprofundit en aquest tema a través de projectes com ara *Aprovechamiento de nuevos avances en instrumentación analítica para la realización de estudios sobre el impacto de residuos de plaguicidas en la calidad de las aguas subterráneas*, del Programa Nacional de Recursos Naturals, Ministeri de Ciència i Tecnologia, 2003-2005 i *Establecimiento de un programa de vigilancia e investigación de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas de la Comunidad Valenciana*, projecte d'investigació Universitat Jaume I-Fundació Caixa Castelló, 2002-2003. Aquests projectes presenten gran interès en àrees d'intensa activitat agrícola, amb ampli ús de plaguicides, que a més, posseïsquen aqüífers vulnerables que puguen estar sotmesos a contaminació per plaguicides. El desenvolupament de metodologia analítica moderna, sensible i fiable, per a compostos que, per les seues característiques fisicoquímiques (elevada polaritat i solubilitat en aigua, principalment), presenten major mobilitat al sòl i a la zona no saturada (principalment herbicides de diverses famílies químiques) és una de les tasques més complicades d'aquesta línia d'investigació. L'aspecte més rellevant ha sigut, sens dubte, el disseny d'un programa de vigilància de plaguicides i productes de transformació en aigües subterrànies, en el qual han quedat clarament indicats els compostos objecte de control i els mètodes analítics que han d'aplicar-se per a la seua detecció a nivells inferiors a 0,1 µg/L (límit màxim permès per a aigües d'abastiment públic). L'adequada selecció dels compostos a controlar es basa en factors com ara: grau d'utilització dels plaguicides a les zones investigades, persistència dels plaguicides enfront de la hidròlisi, mobilitat en sòl i zona no saturada, toxicitat, dades prèvies sobre la seua detecció en les àrees controlades, etc. En última instància, amb el desenvolupament d'aquests projectes s'han proposat les línies mestres per a dissenyar un programa de control i vigilància en investigació de plaguicides en l'àmbit nacional, i aplicar la metodologia de treball desenvolupada a la Comunitat Valenciana a fi de conèixer l'estat actual de les seues aigües subterrànies pel que fa a una problemàtica poc coneguda com és la contaminació per plaguicides.

A finals de 2003, es va iniciar una línia de treball relacionada amb la problemàtica ambiental dels plaguicides, sobre la base del projecte *Aplicación del acoplamiento cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS/MS y LC-QTOF-MS) en la identificación de metabolitos de plaguicidas en muestras de interés ambiental y toxicológico* del Ministeri de Ciència i Tecnologia. Es tracta d'explorar les possibilitats de les poderoses tècniques analítiques de MS (de triple quadrupol, temps de vol, i analític

zador híbrid quadrupol-temps de vol) adaptades a LC, a fi d'investigar la presència de plaguicides, productes de transformació i, especialment, compostos desconeguts en aigües, amb especial èmfasi en la identificació i confirmació de la seua identitat seguint les pautes recents de la UE.

Aquesta línia d'investigació ha continuat amb el desenvolupament d'un nou projecte d'investigació del Ministeri d'Educació i Ciència *Metodología analítica basada en LC-MS/MS para contaminantes orgánicos prioritarios de elevada dificultad analítica (incluyendo metabolitos) en aguas, 2006-2009*. Les conclusions obtingudes en projectes anteriors han posat de manifest els avantatges de la tècnica d'espectrometria de masses acoblada a cromatografia líquida per a la quantificació i confirmació de residus de contaminants orgànics en aigües. S'ha comprovat la presència de plaguicides, especialment compostos polars incloent-hi productes de transformació, en aigües subterrànies i superficials. Amb aquest nou projecte s'amplien els estudis a contaminants orgànics prioritaris en general, atenent la legislació europea i espanyola, i en concret aquells compostos que per les seues característiques (principalment el seu caràcter altament polar o iònic) presenten elevada dificultat analítica. També es consideren els productes de transformació d'aquests contaminants prioritaris, que moltes vegades presenten caràcter tòxic.

Des de fa més d'una dècada, es manté una línia d'investigació conjunta amb el *Laboratory of Organic Analytical Chemistry, Institute of Public Health and Environment (RIVM)*, Bilthoven, Holanda, sobre nous avanços analítics per a l'avaluació de la contaminació per compostos orgànics en el medi ambient. En aquest context s'han realitzat al voltant de deu estades d'investigació en el RIVM i l'UJI per a dur a terme treballs conjunts.

Investigació sobre nous contaminants en aigües: fàrmacs, hormones i drogues d'abús

Fins a dates molt recents, la rellevància mediambiental dels fàrmacs i de les hormones, tant naturals com sintètiques, així com de les drogues d'abús, no havia sigut tinguda en compte, ja que aquests compostos només s'estudiaven en termes de salut humana i veterinària, i no es prestava atenció a la seua entrada i potencial impacte sobre el medi ambient.

La majoria d'aquests compostos s'excreten pels éssers humans i entren en el medi ambient després d'alguna forma de tractament, generalment en una estació depuradora d'aigües residuals (EDAR). Les EDAR modernes s'han dissenyat com a eines molt eficaces per a tractar els problemes d'excés de nutrients i contaminació microbio-

lògica. No obstant això, un gran nombre de compostos naturals i sintètics encara es troben presents en els efluents, ja que no han pogut ser eliminats eficaçment per aquests sistemes i, finalment, arriben al medi ambient a través de les aigües depurades.

Entre aquests compostos es poden trobar els fàrmacs i les hormones, que a pesar d'haver sigut àmpliament estudiats en humans i altres mamífers durant les fases de desenvolupament i posterior registre requerides per la majoria de les agències governamentals, hi ha falta d'informació ecotoxicològica sobre aquests compostos, així com la seua rellevància en el medi ambient. Molta menys informació existeix sobre les drogues d'abús degut al seu caràcter il·legal.

Aquests compostos han sigut dissenyats per a ser altament actius i específics en receptors humans, per la qual cosa una vegada han sigut introduïts en el medi ambient poden interactuar amb els sistemes biològics de multitud d'organismes.

La perillositat de les hormones queda patent per la seua inherent capacitat disruptora endocrina, per la qual cosa l'emissió d'hormones, tant naturals com sintètiques, en els efluents de les EDAR pot produir impactes negatius sobre els éssers vius exposats als compartiments mediambientals receptors.

Pel que fa a les drogues d'abús, a més d'avaluar els nivells ambientals com a mesura del risc potencial sobre els éssers vius, també permet estimar d'una manera indirecta el consum global d'aquestes substàncies il·legals en la població que es troba davall la influència d'una EDAR concreta.

Quant als fàrmacs, en aquesta nova línia d'investigació, els nostres estudis s'han centrat inicialment en els antibiòtics a causa de la seua rellevància i els seus potencials efectes, com el possible augment de l'aparició de resistències en bacteris i microorganismes exposats a aquests compostos a través de les aigües. Recentment, també hem ampliat l'estudi als fàrmacs més àmpliament utilitzats a Espanya, ja que encara que a *priori* la seua perillositat mediambiental sembla menys clara, són els que teòricament podrien generar nivells més alts de residus en el medi ambient, i per tant una exposició crònica a ells més elevada, que lamentablement no ha sigut avaluada toxicològicament en la majoria dels casos.

Més recentment, s'ha ampliat aquesta línia a les drogues d'abús, seleccionant diferents famílies com ara opiacis, amfetamines, canabinoideus, cocaïna, etc. A més de la droga d'abús, també s'han seleccionat en la mesura que siga possible metabòlits coneguts d'aquestes que puguen actuar com a biomarcadors en aquells casos en què la droga es metabolitza extensivament.

Els estudis d'avaluació del risc mediambiental combinen la perillositat amb la possibilitat d'exposició, basant-se en les concentracions mediambientals predicibles (PEC) i dades de laboratori. No obstant això, els nivells de concentració mesurats (MEC) són indispensables per a obtenir dades reals, així com detalls de l'evolució dels fàrmacs en diferents compartiments mediambientals.

Conseqüentment, el desenvolupament de mètodes analítics sensibles i selectius en matrius mediambientals, com ara les aigües, és de gran importància per a avaluar correctament el seu possible risc.

Per a assolir els límits de detecció necessaris, en l'ordre dels ng/L, es requereixen elevats factors de preconcentració i/o mètodes de detecció extremadament sensibles, quasi sempre basats en acoblaments cromatografia-espectrometria de masses. Per tant, una simple modificació dels mètodes analítics desenvolupats durant els estudis clínics del fàrmac no és suficient per a la seua aplicació a mostres mediambientals. L'anàlisi de fàrmacs, hormones i drogues d'abús en aigües residuals, superficials i subterrànies requereix el desenvolupament de nous mètodes analítics que permeten assolir límits de detecció en el rang d'uns pocs ng/L.

El primer informe sobre l'aparició de residus de fàrmacs en el medi ambient va ser publicat per Garrison, el 1976, de l'Agència de Protecció Mediambiental dels Estats Units d'Amèrica (USA AU), que van trobar àcid clofibrí i àcid salicílic en les aigües depurades d'una EDAR a nivells de 1-2 µg/L. Van emprar extracció líquid-líquid amb diclorometà, metilació amb diazometà i posterior detecció per cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses (GC-MS). No obstant això, aquesta publicació no va iniciar noves investigacions sobre l'aparició i rellevància dels fàrmacs en el medi ambient fins a la dècada següent, quan apareixen a Europa els primers estudis en profunditat sobre l'impacte dels fàrmacs en el medi ambient. Aquests treballs van demostrar que al Regne Unit existien nivells de fàrmacs de l'ordre del µg/L en les aigües; no obstant això, els mètodes emprats continuaven estant basats en GC-MS amb les consegüents etapes de tractament de mostra (extracció, derivatització i purificació) prèvies a la injecció en el sistema.

No obstant això, molts fàrmacs, hormones i drogues d'abús, per la seua elevada polaritat, no són analítis adequats per a la seua determinació per GC-MS. Amb la generalització de les interfases a pressió atmosfèrica (API), s'ha popularitzat l'ús de la cromatografia líquida adoblada a espectrometria de masses (LC-MS) i s'han començat a desenvolupar mètodes per a fàrmacs, hormones i drogues d'abús en aigües basats en LC-MS. A més, a causa dels baixos nivells de concentració esperats d'aquests contaminants, se solen preconcentrar volums d'aigua de l'ordre d'un litre fins a extractes finals de l'ordre d'un mil·lilitre, aconseguint factors de preconcentració de tres ordres de magnitud.

A pesar que encara es poden trobar certes aplicacions emprant un sistema LC-MS, basades en un únic analitzador de filtre quadrupolar, la complexitat de les mostres i els baixos límits de detecció necessaris fan que quasi totes les aplicacions desenvolupades es basen en l'ocupació d'un sistema LC-MS/MS, principalment amb un analitzador de triple quadrupol, encara que també es poden trobar aplicacions recents amb sistemes de trampa d'ions.

No obstant això, en quasi tots els casos, es continua realitzant una etapa de preconcentració manual entre 250-1.000 ml de mostra d'aigua mitjançant extracció en fase sòlida en mode «*off-line*». Durant aquesta fase del procediment es poden produir errors, pèrdues d'analit per a assolir el volum de ruptura d'aquest o rebliment del cartutx per coextracció d'interferents presents en la mostra d'aigua.

L'ús d'un sistema d'extracció en fase sòlida adaptat en línia al de cromatografia líquida-espectrometria de masses en tàndem (SPE-LC-MS/MS) s'ha aplicat satisfactòriament per investigadors del IUPA en altres àmbits de l'anàlisi de microcontaminants orgànics en aigües, permetent reduir el volum de mostra a preconcentrar a uns pocs mil·lilitres (1-4 ml), minimitzant les pèrdues per ruptura, reduint la coextracció d'interferents i permetent assolir fàcilment límits de detecció de l'ordre dels pocs ng/L, i fins i tot, per a analits favorables, de *sub-ng/L*. Aquests avantatges es poden aplicar també en el desenvolupament de metodologia per a altres contaminants orgànics, com ara els fàrmacs, les hormones i les drogues d'abús. Per a les hormones hi ha algunes aplicacions en aquest sentit, però utilitzant detecció ultraviolada, amb la consegüent pèrdua de selectivitat i sensibilitat enfront d'un espectròmetre de masses en tàndem de triple quadrupol, per la qual cosa es requereix la preconcentració de majors volums de mostra (200 ml).

Un altre aspecte molt important a tenir en compte quan es desenvolupa metodologia analítica per a la determinació de contaminants orgànics en aigües és la capacitat de confirmació del mètode davant una mostra positiva. De fet hi ha hagut fortes polèmiques davant dades sobre la presència de fàrmacs i hormones a les aigües dels Estats Units, difícils de rebatre per la falta de mètodes de confirmació per a moltes mostres positives. La majoria dels mètodes desenvolupats fan èmfasi en la sensibilitat aconseguida, però molt pocs aprofundeixen en la necessitat de confirmar correctament la identitat del compost detectat. En la present línia de treball, la confirmació adequada de la presència de residus en les mostres d'aigua és un aspecte crucial, per a evitar falsos positius. Per a això, i basant-se en una recent Decisió de la Unió Europea (2002/657/CE) sobre la identificació i quantificació de residus en productes d'origen animal, s'estudien les possibilitats confirmatòries que ofereixen les tècniques d'espectrometria de masses en tàndem, tant de triple quadrupol com de quadrupol-temps de vol, per a la confirmació de residus d'antibiòtics, hormones i drogues d'abús en aigües. En relació amb aquest aspecte, l'ús de la tecnologia de temps de vol (TOF) o millor encara, l'híbrid quadrupol-temps de vol (QTOF) ja s'ha començat a utilitzar en l'àmbit mediambiental per a la identificació i confirmació de residus de contaminants o dels seus productes de transformació.

Aplicacions de tècniques híbrides cromatografia/espectrometria de masses en la quantificació, confirmació i elucidació de contaminants orgànics en mostres d'interès ambiental, alimentari i toxicològic

Es tracta d'una línia d'investigació amb una forta component analítica en què s'explora el potencial de les més modernes tècniques analítiques acoblades a espectrometria de masses. Aquesta línia té interconnexions amb els altres àmbits d'investigació, també descrits en la present memòria d'activitats, en els quals es fa ús de mètodes avançats amb fins aplicats. Cal distingir, en aquest àmbit, dos grans grups de tècniques híbrides: cromatografia de gasos-espectrometria de masses (GC-MS) i cromatografia líquida-espectrometria de masses (LC-MS). En ambdós casos, es fa ús d'equips instrumentals equipats amb diversos analitzadors de MS. Quant a GC-MS, es treballa amb equips d'un sol quadrupol (Q), trampa d'ions (IT), triple quadrupol (QqQ) i temps de vol (TOF). Quant a LC-MS, es disposa d'analitzadors tipus QqQ i d'analitzadors híbrids quadrupol-temps de vol (Q-TOF), adaptats tant a HPLC com a UPLC. La instrumentació disponible permet investigar el potencial i aplicacions de tècniques MS en tàndem, tant en gasos (GC-MS/MS) com en líquids (LC-MS/MS), i es poden utilitzar equips que permeten la mesura de massa nominal, o bé de massa exacta, en el cas dels equips d'alta resolució TOF-MS.

Les nostres principals aportacions en aquest àmbit s'han centrat en la simplificació en el tractament de mostra i en la millora de característiques analítiques rellevants, com ara sensibilitat i selectivitat, que són fonamentals en la determinació de microcontaminants orgànics. S'ha posat especial èmfasi en la determinació de compostos de coneguda dificultat analítica, com ara herbicides fosfònics (glifosat, glufosinat), compostos en forma aniònica, com ara el fosetil i etephon, compostos en forma catiònica, com ara la melamina, i especialment en els metabòlits i productes de transformació (TP) de plaguicides, com ara alquilfosfats, diversos metabòlits conjugats (glucurònids), AMPA, etc. Les principals aproximacions analítiques emprades per a aquest fi han sigut l'ús de la cromatografia líquida amb columnes acoblades (LC-LC, SPE-LC), la injecció de grans volums, tant en GC com en LC, i la microextracció en fase sòlida (SPME), en tots els casos en combinació amb tècniques híbrides cromatografia/MS(MS) amb l'àmplia varietat d'analitzadors esmentats anteriorment.

Les mostres objecte d'estudi són molt diverses i comprenen l'àmbit ambiental (aigües, sòls i sediments), alimentari (principalment productes vegetals) i toxicològic (fluids biològics, teixit adipós humà, tumors, etc.). Quant als analits, ateses les característiques del nostre grup, el treball se centra principalment en l'àmbit dels plaguicides i els seus metabòlits, encara que també es contempen altres problemàtiques com ara la de compostos clorats persistents (OC i PCB), difenilèter bromats (PDEB), hidrocarburs policíclics

aromàtics (PAH) i, més recentment, fàrmacs de diversos tipus, drogues d'abús, micotoxines i toxines marines, entre altres.

El nostre treball ha comptat amb el suport de diversos projectes i contractes nacionals i internacionals d'investigació, en els quals ha existit una intensa col·laboració amb grups estrangers. S'hi pot destacar el *National Institute of Public Health and Environment (RIVM)*, Bilthoven, Holanda. Tot això ha conduït a la publicació d'uns 100 articles científics en revistes ISI i a la defensa de deu tesis doctorals, les tres últimes amb esment de doctorat europeu.

En els últims anys, s'ha prestat especial atenció a la problemàtica de la identificació-confirmació dels compostos detectats en mostres reals, especialment quan s'utilitzen tècniques basades en LC-MS i LC-MS/MS. Així mateix, s'ha investigat en detall els efectes que la matriu exerceix sobre la ionització en LC-MS, ja que en certs casos poden arribar a causar greus problemes en la quantificació, bé per supressió de la ionització de l'analit o bé per exaltació. Un altre aspecte que s'està abordant en l'actualitat es la identificació/elucidació de compostos desconeguts (*non-target analytes*) en mostres ambientals, així com la possibilitat de desenvolupar mètodes amplis de cribatge (*screening*) on els analits poden ser seleccionats *a priori* (*pre-target analysis*) o *a posteriori*, una vegada adquirides totes les dades (*post-target analysis*). En aquest àmbit, és on els analitzadors TOF i Q-TOF mostren un excel·lent potencial.

Tots aquests temes han sigut abordats amb un cert detall en algunes de les nostres publicacions més recents en articles sobre tendències (publicats en la revista *Trends Anal. Chem.*) o en revisions crítiques sobre l'estat de l'art (dues ressenyes publicades en *Anal. BioAnal. Chem.*).

En el nostre treball s'ha posat de manifest el potencial de la tècnica LC-MS/MS QqQ en anàlisi de residus de plaguicides (PRA). Es tracta d'una tècnica excel·lent per a la correcta quantificació i confirmació de plaguicides polars i TP a l'anàlisi de compostos diana (*target analysis*).

D'altra banda, la confirmació de la identitat dels compostos detectats en mostres reals pot ser complicada i poc fiable quan s'usa la tècnica LC-MS, per la qual cosa és de vital importància l'aplicació de criteris rigorosos de confirmació per a evitar falsos positius i/o falsos negatius a l'anàlisi. El criteri basat en l'ús de punts d'identificació (IP) (Decisió europea 2002/657/EC) és un dels més útils i àmpliament acceptats en l'actualitat. En un estudi comparat sobre el potencial i aplicabilitat de distints analitzadors MS adaptats a LC amb fins de confirmació, hem posat de manifest la importància que té no sols aconseguir un número determinat d'IP a l'anàlisi, sinó també l'especificitat de les transicions MS/MS seleccionades en mètodes basats en LC tàndem MS.

Són de gran interès els estudis d'elucidació de metabòlits i TP, formats en mostres d'aigua baix condicions de laboratori, ja que permeten conèixer els compostos més



rellevants i incloure'ls posteriorment en els mètodes analítics desenvolupats, basats, per exemple, en l'ús de LC-MS/MS QqQ. L'aplicació d'aquests mètodes a mostres reals d'aigua ha permès en el nostre cas detectar nombrosos TP en les mostres analitzades, de vegades a concentracions superiors als dels plaguicides inalterats (*parent compound*). La tècnica LC-QTOF és molt poderosa per a l'elucidació de metabòlits i TP en els experiments realitzats en laboratori. Aquest fet s'ha comprovat per a herbicides triazinics (estudis de fotodegradació) i per a l'insecticida diazinó (estudis de fotodegradació i de metabolisme, *in vivo* i *in vitro*). Les dades de massa exacta aportats per TOF-MS permeten diferenciar entre compostos isobàrics i assignar una única fórmula empírica, en la majoria dels casos, amb excel·lent sensibilitat. La possibilitat de treballar en tàndem MS amb els equips de QTOF és de gran ajuda per a diferenciar entre isòmers de TP.

L'elucidació de compostos no diana (*non target*) en mostres ambientals és un repte complicat per als químics analítics. En el cas de compostos polars, difícilment analitzables per GC, la tècnica LC-TOF MS apareix com una de les més poderoses per a aconseguir aquest objectiu. La informació complementària que aporten els equips de LC-TOF i LC-QTOF és de gran ajuda en el procés d'elucidació de desconeguts, i de fet, ens ha permès detectar i confirmar diversos compostos *non target* en diferents tipus d'aigües. A pesar de l'èxit en l'elucidació d'uns quants compostos, un bon nombre d'intents resulta infructuós, a causa de les extremes dificultats d'aquest treball. Sens dubte,

es requereixen moltes més investigacions en aquest apassionant àmbit, en el qual l'aplicació complementària de GC-TOF i LC-TOF apareix com una de les millores alternatives.

Determinació de xenoestrogens en matrius biològiques humanes

Els xenoestrogens són disruptors endocrins que actuen mimetitzant l'acció dels estrogens naturals que són les hormones sexuals femenines. Conèixer com i fins a quin punt poden afectar els disruptors endocrins en la salut humana amb absoluta fiabilitat és pràcticament impossible, atesa la gran quantitat de substàncies implicades i la seua complexitat. Estudis realitzats durant la dècada dels 60 i 70 van mostrar el caràcter estrogènic d'un elevat nombre de compostos industrials i plaguicides organoclorats (OCs) com ara DDT, kepone, methoxychlor i bifenils policlorats (PCBs). Durant els últims anys, diversos compostos trobats habitualment en el medi ambient, com ara els difenil èters policromats (PBDEs), han sigut afegits a la llista de xenoestrogens de manera que, en l'actualitat, són molts els contaminants classificats com a tals.

És coneguda l'àmplia dispersió dels compostos OCs al compartiment biòtic del medi ambient. La seua demostrada toxicitat, persistència, i l'elevat ús en el passat en tot el planeta són, sens dubte, les causes del seu caràcter prioritari com a contaminants a controlar. L'elevada liposolubilitat i resistència a metabolitzar-se dels compostos OCs provoca la seua bioacumulació a través de la cadena tròfica, arribant a assolir nivells de concentració elevats en les últimes anelles d'aquesta. D'altra banda, els PBDE són compostos que des de 1960 s'han utilitzat àmpliament com a retardants de flama. Encara que mostren una toxicitat relativament baixa, el seu estudi en matrius mediamambientals i biològiques resulta d'especial interès a causa de la seua persistència i bioacumulació.

La preocupació dels efectes nocius derivats de la presència de xenoestrogens ha anat en augment en els últims anys com a conseqüència del major nivell de conscienciació sobre els riscos associats a l'ús d'aquest tipus de compostos. Per consegüent, és necessari disposar de mètodes adequats d'anàlisi de xenoestrogens en matrius biològiques. No obstant això, la dificultat de les anàlisis és una de les grans limitacions degut a la complexitat de les mostres i al requeriment de tècniques adaptades amb espectrometria de masses, a més d'àmplia experiència i personal prou qualificat.

En els últims anys, el nostre grup de treball aborda aquesta problemàtica analítica a través de diversos projectes d'investigació. S'han desenvolupat nous mètodes analítics basats en l'acoblament instrumental cromatografia líquida- espectrometria de

masses en tàndem (LC-MS/MS) per a la determinació sensible i ràpida de diversos plaguicides i metabòlits en sang, sèrum i orina. També, s'ha fet ús del potent potencial de tècnica LC-MS amb analitzador híbrid quadrupol-temps de vol (QTOF), amb l'objectiu d'investigar la formació de metabòlits de plaguicides en distints tipus de mostres d'interès ambiental (sòls, aigües) i toxicològic (orina, sèrum).

Actualment, s'està treballant en una línia d'investigació centrada en l'exploració del potencial de les tècniques analítiques avançades basades en cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses (GC-MS) per a la correcta identificació i confirmació, així com quantificació de xenoestrogens en mostres de teixit adipós humà. Aquestes actuacions s'emmarquen dins del projecte d'investigació *Investigación sobre la presencia de xenoestrógenos en tejido adiposo humano mediante técnicas avanzadas GC-MS (triple cuadrupolo y tiempo de vuelo)*, finançat per la Universitat Jaume I-Fundació Caixa Castelló.

S'està desenvolupant metodologia analítica per a la determinació de compostos OCs (plaguicides i PCBs) i PBDEs en teixit adipós mamari, basada en GC-MS/MS amb analitzador de triple quadrupol (QqQ) per a la determinació i confirmació de xenoestrogens seleccionats (*target*). També s'està estudiant les possibilitats de la tècnica GC-TOF-MS per a la confirmació inequívoca dels compostos detectats i la identificació de desconeguts (*unknown*) en mostres reals, prestant especial atenció als metabòlits i productes de transformació.

En relació amb aquesta línia d'investigació, s'està duent a terme un interessant estudi a llarg termini sobre la presència de xenoestrogens en mostres de teixit gras humà i la seua possible relació amb certs processos cancerígens hormonodependents, com ara el càncer de mama. Aquest treball es desenvolupa en col·laboració amb l'Institut Valencià d'Oncologia (IVO) de València.

Estudis sobre el comportament de compostos orgànics persistents en xarxes tròfiques marines, incloent les activitats de l'aqüicultura. Toxicitat, bioacumulació i biomagnificació de compostos orgànics persistents en organismes marins

Els primers treballs en l'àmbit de compostos organoclorats (OC) en organismes marins es remunten a la dècada dels anys 80 al Col·legi Universitari de Castelló, quan es van dur a terme determinacions d'OC en distints tipus d'organismes (crustacis, mol·luscos i peixos) en el marc del *Programa de vigilància de la contaminació del Mediterrani (MEDPOL)*. Des de llavors, s'ha mantingut una línia continuada d'investigació en aquest àmbit que, lògicament, ha anat evolucionant i que, cada vegada més, s'ha basat en treballs de col·laboració amb l'Institut d'Aqüicultura de Torre la Sal, del CSIC.

Les activitats exercides en el Programa MEDPOL, en què aquest grup d'investigació va participar durant una dècada, es van complementar amb projectes d'investigació, com ara *Nuevas aportaciones a la metodología analítica en la determinación de metales pesados y pesticidas en organismos marinos, sedimentos y aguas residuales*, CAICYT, Ministeri d'Educació i Ciència, desenvolupat entre 1985 i 1987. Mereix destacar-se també el projecte *Study of the Toxicity, Bioaccumulation and Persistence of Some Heavy Metals and Pesticides in the Crayfish Procambarus clarkii (Girard) on the Albufera Lake of Valencia. Spain*, finançat per la FAO, *Mediterranean Action Plan*, i dut a terme entre 1985 i 1988.

El desenvolupament de metodologia analítica avançada ha sigut fonamental per a millorar els mètodes d'anàlisi de contaminants orgànics en aquest tipus de mostres complexes. Aquest tema ha sigut objecte de diverses col·laboracions amb grups nacionals i estrangers, entre els quals cal destacar el *National Institute of Public Health and Environment*, d'Holanda, amb el qual es va desenvolupar, a mitjan anys 90, una línia de treball sobre nous mètodes automatitzats d'anàlisi per a compostos OC i OP en organismes marins (peixos, crustacis, mol·luscos, mamífers). La metodologia analítica desenvolupada va permetre obtenir dades d'interès sobre nivells de plaguicides i els seus metabòlits en projectes com ara *Toxicidad, bioconcentración y biodepuración de pesticidas organofosforados en dos especies autóctonas de la Comunidad Valenciana (Aphanius iberus y Artemia sp.)*. *Estudio de la bioacumulación en cadenas tróficas artificiales*, finançat per la Generalitat Valenciana, en el qual es va afrontar la problemàtica de la bioacumulació de plaguicides OP en espècies aquàtiques autòctones de la Comunitat Valenciana.

Amb el projecte *Problemática de los contaminantes organoclorados en piscicultura. Bioacumulación de los plaguicidas y bifenilos policlorados a través de los alimentos de origen marino y su posible incidencia en el hombre*, finançat per la Generalitat Valenciana, es va consolidar una línia d'investigació que estudia diferents aspectes de les activitats d'aqüicultura marina que es desenvolupen àmpliament en el Mediterrani occidental. Es tracta d'una línia d'investigació que es desenvolupa des de fa diversos anys en col·laboració amb l'Institut d'Aqüicultura de Torre la Sal (IATS), del CSIC. L'objectiu principal és caracteritzar els pinsos, farines i olis de peix usats per a l'alimentació de peixos en aqüicultura pel que fa a continguts de contaminants persistents organoclorats. A partir d'aquesta informació es pretén estudiar el grau d'acumulació d'aquests contaminants en animals que hagen sigut alimentats amb aquests pinsos i avaluar la possible incidència i els riscos per a la salut de la persones, com a última anella de la cadena tròfica.

Aquesta línia de treball forma part de les investigacions sobre bioacumulació de contaminants en organismes marins que es portaven realitzant en el nostre grup des

de la passada dècada. En aquest context, actualment s'està executant en el IUPA una col·laboració amb l'IATS en el marc del projecte europeu *Sustainable Aquafeeds to Maximise the Health Benefits of Farmed Fish for Consumers (AQUAMAX)* (IV Programa Marc Europeu, número de contracte: 016249-2), formalitzada en el conveni de col·laboració *Determinació de plaguicides organoclorats seleccionats i bifenils policlorats en peixos, pinsos i matèries primeres utilitzades en aquicultura*. L'objectiu és determinar la càrrega de contaminants orgànics persistents en diferents tipus de pinsos i la seua bioacumulació en els peixos conreats amb ells. En aquest estudi s'han ampliat les famílies de compostos a estudiar, incloent-hi els hidrocarburs policíclics aromàtics i els bifenils polibromats, a més dels plaguicides i els bifenils policlorats.

Amb la concessió, a finals de 2003, del projecte *Depuración del ácido domoico en dos bivalvos de interés comercial de la Comunidad Valenciana: chirla (Chamelea gallina) i tellina (Donax trunculus)*. *Estudis de l'efectivitat de la n-acetil-cisteína com a agent detoxificador*, s'obri una nova línia d'investigació orientada a l'estudi de toxines naturals en el medi marí, i a l'assaig d'agents detoxificadors que permeten una ràpida depuració de les toxines per part dels organismes marins d'interès comercial. Amb aquest primer estudi, realitzat en col·laboració amb investigadors de l'IATS, es pretén conèixer millor i aportar solucions al problema de la contaminació per àcid domoic (*amnesic shellfish poisoning*, ASP), una neurotoxina que periòdicament afecta les poblacions de mol·luscos, com a conseqüència de la multiplicació massiva esporàdica d'algunes espècies de microalgues diatomees capaces de sintetitzar aquesta neurotoxina natural.

Les investigacions comentades han desembocat en una patent nacional (*Método para la destoxicación y depuración de contaminantes orgánicos en moluscos bivalvos y su aplicación*, núm. 200600493) i en la concessió del projecte *Depuración de contaminantes en moluscos bivalvos mediante tratamiento con N-Acetilcisteína*. Ministeri d'Educació i Ciència. Programa Nacional per a la Transferència de Resultats Científics i Tecnològics. PETRI (PTR1995-099-OP-02-02) en execució actualment.

En l'àmbit de l'estudi del comportament de compostos orgànics persistents en les xarxes tròfiques marines, mereix ser destacada una nova línia d'investigació sorgida recentment sobre la determinació d'isòtops estables de carboni i nitrogen en teixits de peixos i pinsos amb l'objectiu de caracteritzar les posicions tròfiques dels diferents components de la cadena alimentària artificial que sorgeix com a conseqüència de les activitats de l'aquicultura marina. Així mateix, els isòtops estables donen informació sobre els ecosistemes d'origen de les matèries primeres usades en la fabricació dels pinsos.

Laboratori d'Anàlisi de Residus de Plaguicides

Estudis en compliment amb els principis de les bones pràctiques de laboratori

El LARP ha realitzat fins avui un important nombre d'estudis BPL, amb fins de registre per encàrrec de companyies multinacionals del sector fitosanitari, així com una àmplia investigació sobre control de l'insecticida clorpirifos en aigües, a fi de defensar la inclusió d'aquesta matèria activa en l'annex I de la Directiva 91/414.

Entre els diversos estudis, cal destacar el dut a terme mitjançant conveni de col·laboració amb l'Institut Nacional d'Investigació i Tecnologia Agrària i Alimentària (INIA) per a la realització de l'estudi pilot *Determinación de residuos de productos fitosanitarios en cultivos menores seleccionados, de conformidad con los principios de las buenas prácticas de laboratorio*, per encàrrec del Ministeri d'Agricultura, Pesca i Alimentació (MAPA). Es tracta d'un treball de dos anys de durada (campanyes del 2002 i 2003) l'objectiu del qual és poder defensar i registrar l'ús de certs plaguicides per a conreus menors, que resulten d'interès per a Espanya. Aquesta defensa dels denominats «conreus menors» haurà de realitzar-se per a bastants combinacions plaguicida/cultiu, per la qual cosa cal suposar que aquest tipus de treballs serà una de les principals activitats del LARP en els pròxims anys.

Així mateix, a finals de 2003 es va iniciar una important col·laboració amb el MAPA amb l'objecte de realitzar estudis BPL d'interès per a l'estat espanyol, normalment relacionats amb la presència de plaguicides en productes vegetals processats (oli d'oliva, pebre roig, suc de taronja), o bé amb conreus d'interès per a Espanya que poden quedar desprotegits davant els importants canvis que estan ocorrent en la UE en matèria de plaguicides (els plàtans, per exemple). Aquests treballs s'emmarquen dins de les activitats del LARP com a Laboratori de Referència Nacional del MAPA en matèria d'estudis BPL per al registre de plaguicides (BOE número 150, de 24 de juny del 2005), basant-se en allò que ha disposat la Llei 43/2002, de 20 de novembre, de sanitat vegetal.

La realització d'estudis en compliment amb els principis de les BPL és, sens dubte, l'activitat més destacable del LARP. Fins a la data s'han realitzat 106 estudis BPL, sobre diversos temes:

- Estudis de residus de plaguicides en vegetals i en productes transformats.
- Estudis d'estabilitat de residus.
- Estudis de bioacumulació en organismes aquàtics.
- Estudis sobre comportament mediambiental de productes fitosanitaris, quant a la seua presència en aigua i sediments.

Secció de Recursos Hídrics

El grup d'investigació de Recursos Hídrics ha desenvolupat la seua activitat des dels inicis dels anys 80, primer al Col·legi Universitari de Castelló, dependent de la Universitat de València i, posteriorment, en el Departament de Ciències Experimentals de la Universitat Jaume I.

En els anys 80 i part dels 90, la principal preocupació era la degradació de la qualitat dels recursos hídrics, primer per la intrusió marina i els nitrats i, posteriorment, pels metalls pesats i plaguicides. En els últims anys, els problemes de qualitat semblen haver passat a un segon pla, en benefici dels problemes de gestió dels recursos hídrics, encara que incloent la seua qualitat, naturalment. Així, apareixen problemes lligats a la reutilització d'aigües residuals, a la sobreexplotació i, més recentment, a altres qüestions emergents com ara el dessalatge. Els problemes de quantitat, a pesar de l'expectativa creada pel transvasament d'aigües des del riu Ebre, o precisament per això, comencen a ser de la màxima preocupació.

En síntesi, les principals línies d'investigació fins ara desenvolupades han sigut les següents:

Processos de salinització

L'objectiu inicial era caracteritzar els processos d'intrusió marina que havien aparegut als aquífers costaners de Castelló a finals de la dècada dels seixanta i que havien sigut estudiats per mètodes tradicionals, basats essencialment en l'anàlisi de clorurs i conductivitat.

Prenent com a referència l'aquífer d'Orpesa-Torreblanca es va aprofundir en l'estudi dels processos modificadors associats a la mescla d'aigua dolça i aigua salada i es va posar de manifest l'existència de reaccions d'interacció de l'aigua de mescla amb la matriu sòlida de l'aquífer. Probablement, el més nou d'aquella investigació va ser la utilització d'ions minoritaris (bromur i estronci) que van permetre identificar l'existència d'aigües la salinitat de les quals no semblava tenir relació directa amb un simple procés de mescla d'aigua de mescla i aigua salada. També els registres de conductivitat i temperatura efectuats periòdicament en alguns sondejos van permetre conèixer millor la dinàmica de la zona de mescla.

Posteriorment, la tesi doctoral de Giménez (1994) va aprofundir molt més en aquestes qüestions, especialment en l'interès dels ions minoritaris com a indicadors de salinitat i en els processos de canvi iònic, basats en la tècnica, pionera a Espanya en aquell moment, d'anàlisi de fàcies hidroquímiques (AFQ) i l'estudi dels deltes iònics.

L'aproximació multiparamètrica al procés de salinització va permetre discriminar distints orígens (intrusió marina i fluxos salins regionals) als aqüífers costaners de Castelló, així com millorar sensiblement el grau sobre la hidrogeoquímica d'aquests processos. Probablement, el més significatiu d'aquesta investigació fóra la posada al punt d'una metodologia que ha sigut posteriorment utilitzada amb èxit per altres grups d'investigació.

Recentment, s'ha finalitzat un estudi detallat de l'avanç de la intrusió en el sector meridional de la Plana de Castelló, en una àrea de captacions d'aigua per a abastiment urbà.

Altres treballs relacionats amb aquesta mateixa problemàtica han sigut realitzats a l'aqüífer del pantà de Zapata (Cuba), en el marc de dos projectes de l'AECl, i en col·laboració amb investigadors cubans i de les universitats de Granada i del País Basc. En aquest cas, i atesa la naturalesa càrstica de l'aqüífer, l'estudi hidroquímic va posar èmfasi en els processos de dissolució i precipitació de carbonats.

També en l'àmbit internacional, el doctor Ignacio Morell ha participat activament en les accions COST 65 i 621 que van tractar sobre protecció d'aqüífers càrstics i gestió d'aigües subterrànies en regions càrstiques costaneres, respectivament.

Contaminació d'aqüífers per activitats agrícoles

Des de 1987, i de manera ininterrompuda fins a l'actualitat, s'ha participat activament en la línia d'investigació sobre plaguicides desenvolupada pel Grup de Medi Ambient i Recursos Naturals. Inicialment, l'objectiu era controlar la presència de plaguicides en aigües d'abastiment urbà, però posteriorment es va ampliar l'àmbit d'actuació al control de la presència de residus de plaguicides en aigües superficials i subterrànies.

En aquesta mateixa línia, el Grup d'Investigació de Recursos Hídrics va promoure i va coordinar l'estudi sobre plaguicides a l'aqüífer de la Vega mitja i baixa del Segura, dut a terme mitjançant conveni subscrit amb l'Institut Geològic i Miner d'Espanya (IGME). Es van arribar a determinar fins a cinquanta-cinc compostos en cada una de les mostres analitzades.

Paral·lelament, s'han realitzat investigacions sobre la mobilitat de plaguicides en sòls i la zona no saturada. La primera experiència es va realitzar en col·laboració amb l'Institut Geològic i Miner en una parcel·la experimental d'Almassora (Castelló), on es va estudiar el comportament dels compostos dicofol, dimetoat, tetradió i fenitrotió.

Aquests estudis en parcel·la experimental s'han complementat amb experiències d'adsorció en *batch* i en columnes en què s'han reproduït les característiques del sòl,

s'han controlat diverses variables i s'han determinat experimentalment les constants d'adsorció de cada un dels compostos.

Estudis semblants s'han dut a terme en una parcel·la que el Departament de Geologia de la Universitat Nacional del Sud té en Bahía Blanca (Argentina), i en la qual s'ha desenvolupat la tesi doctoral de C. Lexow, havent-se realitzat les experiències d'adsorció de l'herbicida glifosat a l'UJI.

Una altra sublínia d'investigació relacionada amb la contaminació agrícola ha consistit en l'estudi de la presència i evolució dels nitrats als aqüífers castellanencs i en altres llocs, com ara l'aqüífer quaternari de Vitoria-Gasteiz o el poljé de Zafarraya (Granada).

Aquesta línia es va iniciar el 1992 amb la posada en marxa del projecte *Estudi de la contaminació d'origen agrícola en el subsistema aqüífer de la Plana de Castelló*, del Programa Nacional d'Investigació Agrícola, Ministeri d'Educació i Ciència.

En l'àmbit internacional, es va estudiar i modelitzar mitjançant el programa MELEF el transport de nitrats a la zona no saturada, aplicat a una parcel·la experimental a Saint Agoustin (Quebec, Canadà) i també a la parcel·la experimental d'Almassora (Castelló).

Com a consultor de l'Organització d'Estats Americans (OEA), el doctor Morell ha participat en un projecte sobre l'*Impacto da agricultura nos recursos hídricos subterráneos da bacia do rio Verde/Jacaré (Bahía, Brasil)*, l'investigador principal del qual era el doctor Heraldo Peixoto, de la Universitat de Salvador de Bahia. L'objectiu d'aquest projecte era planificar una estratègia metodològica que permetera avaluar la contaminació de l'aqüífer càrstic de la regió d'Irecé, on s'ha desenvolupat en les dues últimes dècades una intensa activitat agrícola.

Així mateix, el doctor Morell és consultor en el projecte titulat *Poluição difusa da hidrosfera devido a práticas agrícolas: origem e mobilidade de poluentes na zona vadosa. Ilhas Azores (Portugal)*, l'investigador principal del qual és el doctor José Virgili Cruz, de la Universitat de les Illes Açores. L'objectiu del projecte és caracteritzar i avaluar les contaminacions del llac Verd, a l'illa de Sant Miquel, causada per les activitats agrícoles, ramaderes i urbanes que es desenvolupen als seus voltants.

Contaminació per metalls pesants

La determinació de metalls pesants ha generat dues línies d'investigació en el grup: la inicialment desenvolupada, determinació del contingut total de metall, i una de més recent implantació, determinació d'espècies metàl·liques.

La primera línia de treball, la determinació del metall total, pot considerar-se eventual, i es limita a tres etapes concretes: entre 1992 i 1995 en el marc d'un conveni d'investigació subscrit amb l'empresa IPROMA sobre contaminació per metalls pesants a

l'aqüífer de la Plana de Castelló, durant els anys 1994 i 1995, dins d'un contracte d'investigació amb Unión de Mutuas sobre *Estudio de elementos tóxicos metálicos en atmosferas laborales del sector cerámico* i, en 1998, en el marc d'un altre conveni subscrit amb l'empresa FACSA sobre presència de metalls en el sector meridional de l'aqüífer de la Plana de Castelló.

En el primer cas es tractava d'un estudi l'objectiu del qual era el reconeixement de la presència de metalls pesats (Cr, Cd, Pb, Zn, Cu) a l'aqüífer de la Plana. En el segon cas es tractava d'obtenir informació sobre l'estat de l'ambient laboral en el sector ceràmic quant a la presència i nivells de B, Ba, Cd, CO, Cr, Cu, Ni i Zn, i la seua possible relació amb el procés de producció. En el tercer cas, l'objectiu era indagar sobre l'origen del mercuri trobat en la meitat meridional de la Plana de Castelló i que afectava pous d'abastiment urbà. Es va concloure que l'origen del mercuri semblaven ser els abocaments d'aigües residuals de la indústria del calcer a la Vall d'Uixó i que la mobilització augmentava per la formació de complexos clorurats, afavorida en aigües de major salinitat.

La segona línia d'investigació, determinació d'espècies metàl·liques, es va iniciar el 1998 i continua en l'actualitat. Té com a propòsit director el desenvolupament de metodologia analítica per a la determinació de les diferents espècies químiques en què metalls i metal·loides poden trobar-se en diferents tipus de matrius. Les anàlisis d'especiació es porten a terme mitjançant tècniques adaptades (majoritàriament HPLC o GC-ICPMS) per a aprofitar el potencial d'ambdues: gran capacitat de separació i molt bona sensibilitat i caràcter multielemental. Una aclaparadora majoria d'estudis utilitzen la cromatografia líquida convencional, mentre que són realment escassos els duts a terme adaptant cromatografia líquida capil·lar (columnes *microbore*) amb ICPMS. Els avantatges que pot aportar aquest adaptament són: millor sensibilitat, a causa de la menor dispersió de l'analit dins de les microcolumnes i a la millor eficàcia de transport de massa dels micronebulitzadors necessaris, menor consum de reactiu i mostra i major poder de resolució.

Els treballs en curs aborden l'estudi de la separació d'espècies d'As, Se, Cr, Pb, Sn i Hg mitjançant columnes *microbore* (amb la fase estacionària més adequada) i el seu òptim acoblament al detector ICPMS mitjançant diferents sistemes micronebulitzador-cambra de nebulització. L'objectiu final és estudiar el potencial de la cromatografia capil·lar adaptada a ICPMS per a la determinació d'espècies organometàl·liques seleccionades. La millora de sensibilitat és el principal èxit que s'espera obtenir en relació amb la LC convencional, la qual cosa facilitaria la determinació d'ultratracas d'espècies metàl·liques en mostres d'interès ambiental. L'ús de la metodologia desenvolupada per a la determinació d'espècies metàl·liques en diferents tipus d'aigües de la Plana de Castelló es considera una aplicació a mitjà termini d'interès evident.

Recàrrega natural

Aquesta línia d'investigació s'ha desenvolupat entre els anys 1998 i 2002 i ha consistit, bàsicament, en la determinació experimental de la taxa de recàrrega en una parcel·la lisimètrica dissenyada a l'efecte.

Encara que la finalitat específica de la parcel·la era l'estudi de la infiltració d'aigües residuals, la instrumentació utilitzada i la metodologia necessària per a això van permetre també realitzar càlculs precisos d'infiltració en els lisímetres en diferents condicions operacionals.

Infiltració d'aigües residuals

En el marc d'un projecte finançat per la Fundació Bancaixa, titulat *Reutilització i eliminació d'aigües residuals urbanes depurades*, es va iniciar una línia d'investigació l'objectiu de la qual era estudiar els efectes que sobre el sòl i les aigües subterrànies podia originar la reutilització d'aigües residuals urbanes depurades per al reg.

Les principals conclusions obtingudes van ser que, amb la notable excepció del bor, la zona no saturada es comportava com un reactor químic molt actiu que impedia l'arribada fins a l'aquífer de matèria orgànica i fosfats; també, es va constatar que les aigües de retorn de reg presentaven una salinitat general notablement més elevades que les de reg.

La continuació d'aquesta línia de treball ha consistit en l'ampliació de la parcel·la experimental amb la instal·lació de dèsset lisímetres, la qual cosa permet, d'una banda, experimentar en diferents condicions d'inputs d'aigua i fertilitzants i, d'una altra, quantificar les masses de soluts posats en joc. Les principals conclusions són que la utilització d'aigües residuals per al reg provoca salinització i sodificació dels sòls, i que el drenatge profund és altament salí.

Hidrogeoquímica

Encara que es pot considerar que la hidrogeoquímica és el fil conductor de les diferents línies d'investigació desenvolupades, mereix destacar-se també una línia estrictament hidrogeoquímica, iniciada el 1998, mitjançant un projecte pont finançat per la CICYT i completada en el marc del projecte, també de la CICYT, denominat *El bor com a indicador de processos geoquímics (HID99-0597-C02-01)*, coordinat amb la Universitat d'Almeria i desenvolupat durant els anys 2000 al 2003.

L'objectiu fonamental d'aquest projecte ha sigut determinar la utilitat de la relació isotòpica del bor (11B/10B) com a indicador de processos de salinització i d'altres mecanismes contaminants.

Gestió de recursos hídrics

En els últims anys, una part de la labor investigadora del grup de treball s'ha dedicat a la gestió dels recursos hídrics, especialment en l'àmbit castellonenc.

Aquesta labor està relacionada amb les activitats de la Mesa de l'Aigua, la Comissió Tècnica de la qual coordina el doctor Morell, i els objectius bàsics de la qual són millorar el grau de coneixement dels recursos hídrics disponibles, optimitzar el seu ús i plantejar noves actuacions tendents a l'obtenció de nous recursos o la preservació dels ja existents. En aquest context, s'han realitzat diversos treballs encomanats per la Taula de l'Aigua, entre els quals destaquen el *Diagnòstic dels recursos hídrics a la província de Castelló: recopilació i avaluació de la informació* (2001) i *Estudi de viabilitat de recàrrega artificial d'aqüífers de la província de Castelló* (2002). En l'actualitat, i en aquest mateix marc, s'estan desenvolupant els projectes *Estudi piezomètric de la Plana de Castelló* i *Model matemàtic de l'aqüífer de la Plana de Castelló*, que són realment estudis previs d'un ambiciós projecte de recàrrega artificial amb aigües residuals urbanes depurades.

3.2. PERÍODE 2006-07

3.2.1. Projectes d'investigació

Codi del projecte: REN2002-01818.

Títol: *Aprovechamiento de nuevos avances en instrumentación analítica para la realización de estudios sobre el impacto de residuos de plaguicidas en la calidad de las aguas subterráneas.*

Font de finançament: Ministeri de Ciència i Tecnologia.

Import: 80.500 euros.

Data de començament: 03/03/2003. **Data de finalització:** 03/03/2006.

Investigador principal: Francisco López Benet.

Altres investigadors: Félix Hernández Hernández, Ignacio Morell Evangelista, Joaquim Beltran Arandes i Juan Vicente Sancho Llopis

Objectiu: desenvolupar i optimitzar nous mètodes d'anàlisi per a residus de plaguicides en aigües mitjançant l'aplicació dels últims avanços en instrumentació analítica i de preparació de mostra. Amb aquest objectiu, es dissenyaran mètodes basats en l'ús de l'espectrometria de masses acoblada a cromatografia (cromatografia de líquids i gasos), utilitzant les possibilitats de millora de sensibilitat i especificitat que l'espectrometria de masses tàndem (MS/MS) ofereix. A més, es farà ús de l'augment de sensibilitat, més precisió i elevada selectivitat (gràcies a la capacitat de mesura de masses exactes) que els espectròmetres de masses basats en analitzadors de temps de vol (TOF) proporcionen. Establiment dels criteris científics per al disseny d'un programa de vigilància i investigació de residus de plaguicides en aigües subterrànies. Per a això, es consideren tant els aspectes hidrogeològics (tipus d'aqüífers, vulnerabilitat) com els agronòmics (plaguicides més usats, mètodes d'aplicació, tipus de sòls), així com les propietats fisicoquímiques dels plaguicides a investigar (solubilitat en aigua, persistència, degradació i mobilitat). El programa s'aplicarà a la Comunitat Valenciana, i s'hi indicaran els plaguicides a controlar, els seus principals productes de transformació, els punts de presa de mostres i la freqüència dels mostratges, així com els mètodes d'anàlisi que permeten la determinació de la totalitat dels analits seleccionats. Aquests mètodes hauran de complir els requisits exigits per la Directiva europea sobre aigües potables 98/83/EG i seran desenvolupats i validats convenientment en els nostres laboratoris. Finalment, es proposaran línies d'actuació a fi de reduir la contaminació per plaguicides a la zona estudiada, amb especial atenció als compostos que més sovint s'han detectat, i s'establirà la metodologia de treball aplicable a futurs programes de control de residus de plaguicides, tant en l'àmbit autonòmic com nacional. Es pretén resoldre l'actual situació existent, caracteritzada per la falta de dades contrastades

sobre residus de plaguicides en aigües, la qual cosa resulta preocupant atès l'elevat ús d'aquests compostos en l'agricultura mediterrània.

Labor desenvolupada: s'han estudiat les diferents estratègies que s'ha de seguir en l'anàlisi de residus de plaguicides polars i productes de transformació en aigües mitjançant LC-MS/MS, considerant les distintes possibilitats que ofereixen els analitzadors de triple quadrupol (QqQ) i els analitzadors híbrids quadrupol-temps de vol (QTOF-MS) i prestant especial atenció a aspectes com ara la quantificació, la confirmació de la identitat dels compostos detectats per a evitar falsos positius i els problemes que suposa el desenvolupar mètodes multiresiduals per a compostos amb característiques fisicoquímiques molt diferents.

S'han desenvolupat mètodes basats en l'acoblament en línia d'una etapa de preconcentració mitjançant extracció en fase sòlida (SPE) a un sistema LC-MS/MS, incloent dos mètodes multiresiduals (per a la determinació de 18 plaguicides polars i nou productes de transformació), així com dos mètodes específics per a la determinació de compostos polars d'elevada dificultat analítica (glifosat, glufosinat i AMPA, en un mètode, i acrilamida en un altre). També s'ha desenvolupat un mètode GC-MS/MS amb analitzador de triple quadrupol per a la determinació de residus de 50 compostos pertanyents a diferents famílies químiques (pentaclorobencè, 19 plaguicides organoclorats i organofosforats, sis herbicides, set PCB, 16 PAH, dos difenil èters bromats i tres octil/nonil fenols), la majoria d'aquests inclosos en la llista de contaminants prioritaris en la legislació europea. Tots els mètodes desenvolupats permeten la determinació sensible (subppb) i selectiva dels compostos estudiats, i han sigut completament validats i aplicats a l'anàlisi de mostres reals.

En aquest sentit, s'ha dissenyat i executat un programa de vigilància de residus de plaguicides a la Comunitat Valenciana amb un total de 21 punts de mostratge (aigües subterrànies i superficials) i 21 plaguicides, incloent productes de transformació. Els resultats obtinguts indiquen que són els herbicides i els productes de transformació els compostos que es detecten amb major freqüència, tal com era previsible atès el caràcter polar d'aquests.

Codi del projecte: BQU2003-02685.

Títol: *Aplicación del acoplamiento cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS/MS y LC-QTOFMS) a la determinación de metabolitos de plaguicidas en muestras de interés ambiental y toxicológico.*

Font de finançament: Ministeri de Ciència i Tecnologia.

Import: 86.250 euros.

Data de començament: 01/12/2003. **Data de finalització:** 01/12/2006.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Altres investigadors: Juan Vicente Sancho Llopis, Roque Serrano Gallego, Antoni Francesc Roig i Navarro, Elena Pitarch Arquimbau, Carmen Hidalgo Ortiz i María Ibáñez Martínez.

Objectiu: investigar les aplicacions analítiques de l'acoblament instrumental LC-MS amb analitzador híbrid quadrupol-temps de vol (QTOF) quant a la identificació i elucidació estructural de metabòlits de plaguicides en dues àrees de treball d'interès ambiental i toxicològic: transformació d'aquests compostos en el medi ambient sòl/aigua i metabolisme en éssers humans que hagen estat exposats a plaguicides. Per a això, es realitzen diferents experiències de camp i de laboratori: 1) assajos *in vitro* amb microsomes hepàtics i hepatocits humans, a fi de simular els processos metabòlics que tenen lloc en persones exposades a plaguicides; 2) experiències de fotodegradació en laboratori sobre mostres d'aigua fortificades amb plaguicides seleccionats, a fi de conèixer els productes de transformació resultants de la fotodegradació que podrien formar-se en el medi ambient; 3) assajos de camp sobre parcel·les experimentals, que permeten reproduir els processos reals que pateixen els plaguicides en ser aplicats al camp. La informació obtinguda mitjançant la combinació d'estudis de laboratori i de camp amb la investigació analítica posterior de les mostres/extractes mitjançant LC-QTOF/MS permet establir els compostos (metabòlits i productes de transformació) que han d'investigar-se per a procedir a un control més realista del grau d'exposició de les persones a plaguicides o del nivell de contaminació de les aigües. Es desenvolupa, així mateix, metodologia analítica avançada basada en l'ús de tècniques de LC adaptades a espectrometria de masses en tàndem per a l'avaluació (quantificació i correcta identificació) del nivell d'exposició/contaminació en el tipus de mostres investigades (fluids biològics humans i aigües). La metodologia analítica desenvolupada s'aplica a mostres reals seleccionades a fi de comprovar l'existència dels productes investigats en aquestes. L'objectiu últim és establir una metodologia analítica de treball poderosa i moderna, que pugui aplicar-se també a altres àmbits d'interès relacionats amb l'impacte de contaminants orgànics i fàrmacs en el medi ambient i en la salut de les persones.

Labor desenvolupada: amb aquest projecte s'ha iniciat una línia d'investigació sobre l'aplicació del potent acoblament instrumental cromatografia líquida-espectrometria de masses amb analitzadors de triple quadrupol i híbrid quadrupol-temps de vol en una àrea de gran interès i actualitat, com és la dels plaguicides.

El camp de treball principal ha sigut l'ambiental, amb especial èmfasi en la identificació de productes de transformació de plaguicides, i posterior quantificació i confirmació de la presència d'aquests compostos. Un segon camp d'estudi, encara que en menor grau, ha sigut el toxicològic quant a processos de formació de metabòlits en mostres biològiques.

En primer lloc s'ha demostrat el potencial de l'acoblament LC-QTOF MS en la identificació de productes de transformació i metabòlits de plaguicides en mostres mediambientals i biològiques, respectivament. Així, l'elevada resolució d'aquest analitzador, juntament amb la possibilitat de dur a terme experiències MS i MS/MS amb elevada exactitud de massa, ha permès elucidar l'estructura dels diversos productes de transformació/metabòlits detectats en les experiències de laboratori en un ambient controlat.

La metodologia seguida en aquest projecte basada en irradiació de mostres d'aigua fortificades i posterior investigació dels compostos formats per LC-QTOF MS ha sigut aplicada amb èxit a diverses famílies de plaguicides com ara triazines, organofosforats o uracils. En el treball, publicat en la revista *Analytical Chemistry*, es demostra com l'exactitud de massa proporcionada pel QTOF MS permet diferenciar compostos isobàrics (és a dir, compostos amb la mateixa massa nominal), als quals es pot assignar una única fórmula empírica en la major part dels casos. A més, l'adaptament LC-QTOF MS amb interfase *electrospray* permet treballar en mode d'escaneig (*full scan*) amb molt bona sensibilitat, suficient per a detectar i elucidar l'estructura de productes de transformació minoritaris, fins i tot quan es troben per davall del 2% de l'àrea total dels pics. Finalment, la possibilitat de treballar en tàndem MS amb aquest tipus d'equipament suposa una gran ajuda per a diferenciar entre productes de transformació isomèrics.

Amb la informació obtinguda en els estudis de laboratori mitjançant LC-QTOF MS, es poden establir els compostos (metabòlits i productes de transformació) que han d'investigar-se per a procedir a un control més realista del grau de contaminació en el tipus de mostres investigades. En el nostre cas, es van desenvolupar dos mètodes multi-residu per a l'anàlisi d'aigües basats en SPE-LC-MS/MS amb analitzadors de triple quadrupol a fi d'incloure els plaguicides més utilitzats en l'àrea mediterrània així com els seus productes de transformació més rellevants obtinguts per LC-QTOF MS, obtenint excel·lents característiques analítiques al nivell de 0.05 µg/L. L'estratègia seguida es va basar en la realització de dues anàlisis independents de cada mostra: una alíquota es tractava amb HCOOH (per a l'anàlisi de compostos àcids) i l'altra amb HFBA (per a l'anàlisi de compostos bàsics). La metodologia de treball aplicada, unida a l'elevada sensibilitat de SPE-LC-MS/MS, va permetre determinar els nivells de concentració objectiu amb la injecció de tan sols 2 ml de mostra en cada anàlisi. La purificació produïda per l'adaptament SPE-LC juntament amb la mínima quantitat de matriu introduïda en el sistema MS/MS va facilitar la correcta quantificació dels compostos sense necessitat d'utilitzar patró intern. Així mateix, va ser possible la quantificació i confirmació simultània d'analits àcids, bàsics i neutres en les mostres, gràcies a l'adquisició de com a mínim dues transicions MS/MS per a cada compost.

Els mètodes desenvolupats es van aplicar a l'anàlisi d'aigües subterrànies i superficials de l'àrea Mediterrània, es va mostrar la presència majoritària d'herbicides i produc-

tes de transformació i van aparèixer només ocasionalment alguns insecticides. Entre els plaguicides detectats destaquen herbicides de la família de les triazines, així com el glifosat i el bromacil. Quant a les concentracions obtingudes, s'ha superat el valor de 0.1 µg/L per compost individual en diverses mostres, i s'ha arribat a superar 1 µg/L en alguns punts de mostratge conflictius. Cal destacar la major freqüència de detecció dels productes de transformació en relació amb els plaguicides intactes, i s'han superat en molts casos els nivells de concentració d'aquests. La majoria d'aquests productes de transformació van ser elucidats mitjançant LC-QTOF en les experiències de fotodegradació, demostrant la gran utilitat d'aquest tipus d'experiments.

Una part molt important del nostre treball ha sigut la confirmació de la identitat de pesticides i productes de transformació en mostres ambientals, utilitzant criteris semblants als establerts en la Decisió de la Comissió Europea (2002/657/EC) relativa a la determinació de residus i contaminants orgànics en animals i productes d'origen animal. Per a això s'han aplicat tres tècniques distintes MS combinades amb LC; explorant els avantatges i inconvenients de cada una d'aquestes en el camp de l'anàlisi de residus de plaguicides, amb especial èmfasi en les possibilitats de quantificació a baixos nivells (ng/L-µg/L) i confirmació inequívoca de la identitat dels compostos detectats en les mostres analitzades. Amb aquest estudi, publicat en la revista *Analytical Chemistry*, es pretén aprofundir en els criteris de confirmació de la identitat dels compostos detectats, a fi d'evitar falsos positius o falsos negatius en aquest tipus d'anàlisi. Aquest aspecte és d'especial importància en el cas de LC-MS on, a diferència de GC-MS, no es disposa de llibreries d'espectres MS, pel fet que els espectres resultants amb tècniques suaus d'ionització, com ara les usades en les fonts d'API, no són tan rics ni reproduïbles com en GC-MS, a més de veure's afectats en gran manera per les condicions cromatogràfiques emprades en la separació. En aquest article, a més es proposa una revisió de la Decisió Europea ja que en alguns casos resulta ambigua sobre algunes qüestions, com per exemple, si els instruments TOF poden ser considerats o no com a instruments d'alta resolució. En el seu lloc, es proposa una assignació dels punts d'identificació en funció de l'exactitud de massa i no en funció de la resolució de l'equip. D'altra banda, també es proposa que es tinga en compte la selectivitat dels ions/transicions seleccionats.

Després d'un estudi exhaustiu, s'ha establert que, en general, l'adquisició de dues transicions SRM juntament amb la mesura d'un ió ràtio sol ser suficient per a garantir la confirmació de l'analit amb equips de triple quadrupol. La confirmació es considera com a definitiva si ambdues transicions són prou específiques i la relació iònica està en concordança amb la del patró. No obstant això, es podrien reportar falsos positius si les transicions no són prou específiques, i també falsos negatius, si una interferència comparteix una de les transicions amb l'analit, alterant el valor de la relació Q/q. En

aquests casos, la millor manera d'assegurar una correcta confirmació és adquirir totes les transicions disponibles.

Quant a la confirmació per QTOF, s'ha realitzat un escaneig d'ions producte dels plaguicides detectats mesurant la massa exacta dels fragments i calculant posteriorment les relacions iòniques. La confirmació d'un positiu per QTOF pot considerar-se com a inequívoca, ateses les seues excel·lents prestacions al camp qualitatiu. No obstant això, hi ha alguns riscos de reportar falsos negatius amb QTOF quan un interferent isobàric coel·luísca amb l'analit, ja que la presència d'altres pics addicionals en l'espectre d'ions producte pot dificultar la comparació amb l'espectre del patró. Davant aquest problema, la millor solució seria millorar la separació cromatogràfica.

Aquests resultats han sigut recollits en un article científic publicat en *Trends in Analytical Chemistry* en el qual es tracten les diferents estratègies que s'ha de seguir a l'hora de confirmar microcontaminants orgànics per LC-MS/MS usant analitzadors de triple quadrupol i QTOF. En aquest article es comenten tant els èxits com les limitacions d'aquestes tècniques en aquest aspecte.

L'anàlisi de compostos predefinitos (*target analysis*) sovint no és suficient per a assegurar la qualitat d'una aigua, ja que molts dels microcontaminants desconeguts presents en aquesta poden ser una amenaça tant per al medi ambient com per a la salut pública. Per aquest motiu, ha resultat especialment interessant estudiar el potencial de la cromatografia líquida acoblada a l'espectrometria de masses amb un analitzador híbrid de quadrupol-temps de vol (QTOF MS) per a l'elucidació de compostos desconeguts (*unknown compounds*) en mostres d'aigua mediambientals de diferents orígens (lixiviats d'abocadors urbans, aigües superficials, aigües subterrànies, aigües residuals urbanes). L'elucidació d'*unknowns* en mostres d'aigua és una problemàtica analítica extremadament difícil, perquè ens enfrontem a mostres desconegudes i analits que no han sigut prèviament seleccionats (en definitiva, es tracta de *non-target analysis*). El gran potencial de la tècnica LC-QTOF ha sigut determinant en aquest treball, i ha sigut possible la detecció de diversos compostos en les mostres analitzades.

Atesa la gran quantitat d'informació generada en cada una de les anàlisis, ha sigut necessari establir una metodologia de treball, la qual cosa ha suposat una àrdua tasca. En primer lloc, basant-nos en la massa exacta de l'ió precursor, es van calcular les possibles composicions elementals. Usant compostos model, es va desenvolupar una estratègia útil que permet la determinació i avaluació de les potencials fórmules moleculars per als compostos desconeguts detectats. A més, la possibilitat de dur a terme experiències de MS/MS amb la massa exacta dels ions producte, ens va ajudar a elucidar l'estructura d'aqueixos desconeguts o, si no n'hi ha, a identificar alguns grups funcionals, que ens van permetre descartar algunes de les composicions elementals. Les fórmules resultants van ser cercades en dues bases de dades disponibles (Índica Merck,

llibreria NIST). Quan els patrons estaven comercialment disponibles, tant el temps de retenció com l'espectre de MS/MS van ser emprats per a la seua confirmació. En definitiva, s'ha desenvolupat una metodologia de treball que pot ser aplicada en posteriors investigacions. Aquest treball, publicat en la revista *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, s'ha desenvolupat en col·laboració amb el Dr. Wilfried Niessen, un dels especialistes en LC-MS de major prestigi internacional.

Com a conseqüència del treball realitzat en els últims anys i de l'experiència adquirida al camp de l'anàlisi de plaguicides per LC-MS, se'ns va invitar a elaborar un article crític sobre estratègies analítiques per a la confirmació i quantificació de plaguicides i TP en aigua mitjançant LC-MS/MS amb equips de QqQ i QTOF. Aquest article va aparèixer publicat en la revista *Trends in Analytical Chemistry*, en el volum especial de juny sobre LC-tandem MS aplicada a l'anàlisi d'aliments, medi ambient, biomedicina i proteòmica. En aquest treball, es realitza una àmplia discussió sobre els problemes actuals de l'anàlisi de residus de plaguicides i TP en aigües i es comenta el paper de LC-MS en aquest camp. D'altra banda, i com a conseqüència de l'experiència adquirida en l'anàlisi de plaguicides i productes de transformació en aigua per LC-MS amb analitzadors de QTOF, se'ns va invitar a elaborar una revisió en la revista *Analytical and Bioanalytical Chemistry* sobre el potencial d'aquest instrument en aquest camp.

Quant als estudis en mostres biològiques i la investigació de metabòlits en aquestes, s'han realitzat experiències *in vitro* amb microsomes de fetge humà. Aquests treballs s'han efectuat, tal com estava previst en col·laboració amb la doctora María José Gómez Gorri, de l'hospital La Fe, de València. Es van realitzar experiències amb diversos plaguicides, com ara diazinó, clorpirifos o propoxur, però la informació obtinguda a partir d'aquests experiments va ser bastant limitada. Van ser molt pocs els metabòlits que es van formar i quasi sempre en uns percentatges relatius baixos, la qual cosa va dificultar la posterior identificació per TOF MS i va limitar en gran manera la quantitat i qualitat de la informació obtinguda. També s'han realitzat experiències *in vivo* amb rates en col·laboració amb el Departament de Psicobiologia de la Universitat Jaume I de Castelló. Entre tots els plaguicides investigats, l'insecticida diazinó es va prendre com a model per a establir una metodologia de treball sobre la utilitat de LC-QTOF MS per a l'elucidació de metabòlits de plaguicides. Es va realitzar un ampli estudi sotmetent aquest compost a experiències de fotodegradació i metabolisme (tant *in vitro* com *in vivo*) investigant els productes formats per LC-QTOF MS. Aqueixa tècnica va resultar ser extremadament útil en l'elucidació de metabòlits i TP amb amplis rangs de polaritats, tant en mostres ambientals com biològiques. En primer lloc, la versatilitat de LC va permetre la determinació de productes molt distints quant a la seua polaritat i comportament cromatogràfic, ja que les condicions cromatogràfiques poden ser fàcilment modificades i optimitzades, de forma relativament ràpida, depenent del problema a resoldre. En segon lloc, les mesu-

res de massa exacta aportades per l'analitzador de temps de vol permeten assignar fórmules empíriques amb una alta probabilitat d'encert, així com diferenciar entre compostos isobàrics. Finalment, la possibilitat de realitzar experiències en tàndem MS amb mesures de massa exacta permet una millor caracterització final del producte i l'elucidació de compostos isomèrics. El treball realitzat s'ha plasmat en un article que s'ha publicat en la revista *Analytical Bioanalytical Chemistry*.

Amb aquest projecte s'ha establert una metodologia de treball moderna, altament especialitzada i amb eines analítiques poderoses, que pot aplicar-se a altres camps d'interès, relacionats amb l'impacte de contaminants orgànics i drogues en el medi ambient i en la salut de les persones, de manera que es pugui obtenir informació rellevant que permeti una més correcta avaluació del dit impacte a través de la determinació d'aquells compostos que realment es troben presents en les mostres. La majoria de programes de contaminants orgànics i drogues en el medi ambient, així com de xenobiòtics en éssers vius se centren en uns pocs productes (*parent compounds*) i a penes inclouen derivats degut, principalment, a la falta d'informació contrastada.

Codi del projecte: P1 1B2005-08.

Títol: *Investigación sobre la presencia de xenoestrógenos en tejido adiposo humano mediante técnicas avanzadas gc-ms (triple cuadrupolo y tiempo de vuelo).*

Font de finançament: Universitat Jaume I-Fundació Caixa Castelló.

Import: 34.200 euros.

Data de començament: 01/12/2005. **Data de finalització:** 30/11/2007.

Investigador principal: Francisco López Benet.

Altres investigadors: Félix Hernández Hernández, Roque Serrano Gallego i Elena Pitarch Arquimbau.

Objectiu: explorar el potencial de les tècniques analítiques avançades basades en cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses per a la correcta identificació i confirmació, així com quantificació, de xenoestrogens en mostres de teixit adipós humà amb els següents objectius específics:

Desenvolupament de procediments de purificació automatitzats, basats en cromatografia líquida en fase normal per a l'anàlisi de xenoestrogens en extractes de teixit adipós humà. Per als mateixos teixits, desenvolupament de metodologia analítica basada en GC-MS/MS amb triple quadrupol (QqQ) per a la determinació i confirmació de xenoestrogens seleccionats (*target analysis*). Comparació de les tècniques GC-MS/MS amb triple quadrupol i amb trampa d'ions que es durà a terme mitjançant la injecció d'extractes seleccionats en ambdós equips, avaluant d'aquesta manera les possibilitats d'ambdues tècniques. Explorar les possibilitats de la tècnica GC-TOF-MS per a la confirmació de xenoestrogens i la identificació de desconeguts (*unknown*) en mostres

reals, prestant especial atenció als metabòlits i productes de transformació. Aplicació de la metodologia desenvolupada a mostres seleccionades de teixit adipós humà (incloent teixit mamari i tumors cancerosos) a fi d'avaluar la presència de xenoestrogens en aquest tipus de mostres. Generar bases de dades sobre nivells de xenoestrogens en persones de l'àmbit de la Comunitat Valenciana, avaluant la situació actual i establint els nivells basals d'aquests compostos.

Labor desenvolupada: s'ha estudiat el potencial de la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses amb QqQ per a la confirmació i quantificació de compostos estrogens organohalogenats en teixit mamari humà i en fragments tumorals.

En primer lloc, s'ha desenvolupat metodologia analítica per a la determinació d'aproximadament 30 compostos organoclorats (PCB i pesticides) i 2 difenil èters policromats (BDE). El procediment optimitzat es basa en l'extracció amb hexà dels analits i la purificació automatitzada dels extractes mitjançant cromatografia líquida en fase normal. S'ha avaluat la precisió i exactitud del mètode desenvolupat mitjançant experiències de recuperació a tres nivells de concentració. La selectivitat i sensibilitat dels analitzadors QqQ ha permès la quantificació i confirmació de concentracions tan baixes com 5-25 ng/g. Per a cada un dels analits s'han seleccionat dues transicions MS/MS, utilitzant la relació entre les intensitats d'aquestes com a criteri de confirmació.

Posteriorment, l'estudi s'ha ampliat per a la determinació de fins a 12 difenil èters bromats, incloent el BDE 209, un dels congèneres de més dificultat analítica. S'ha considerat tant la purificació mitjançant el procediment automatitzat desenvolupat anteriorment com l'aplicació d'un procediment d'extracció en fase sòlida (SPE) amb cartutxos de sílice. Addicionalment, s'ha comparat la ionització per impacte electrònic (EI) i la ionització química negativa (NCI), modalitat aquesta última la major sensibilitat de la qual ha permès la determinació del BDE 209 i l'obtenció de menors límits de detecció (entre 0.006 i 2 ng/g). S'ha prestat especial atenció a la confirmació de la identitat dels compostos, per a la qual cosa s'han considerat dues transicions MS/MS i dos ions m/z per a cada analit quan s'ha aplicat EI i NCI, respectivament.

Els mètodes desenvolupats s'han aplicat a l'anàlisi de mostres reals, i s'ha detectat la presència de diferents compostos organoclorats, així com diversos BDEs.

També s'ha estudiat les possibilitats de la cromatografia de masses adaptada a espectrometria de masses amb analitzador de temps de vol (TOF) per a la inequívoca confirmació dels compostos detectats, per a la qual cosa algunes mostres seleccionades s'han reanalitzat aplicant aquesta tècnica. La identitat dels compostos presents en les mostres a elevades concentracions s'ha confirmat amb èxit, amb errors de massa menors de 5 mDa. No obstant això, la confirmació mitjançant TOF MS no ha sigut possible a baixes concentracions (a nivell de pocs ng/g) com a conseqüència de la menor sensibilitat d'aquesta tècnica comparada amb l'ús de triple quadrupol en mode SRM.

Codis dels projectes: GV04A710, P1 1B2004-31.

Títol: *Identificación, cuantificación y confirmación de nuevos contaminantes (fármacos y hormonas) en muestras de aguas mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem.*

Fonts de finançament: Generalitat Valenciana i Universitat Jaume I-Fundació Caixa Castelló.

Import: 32.300 euros.

Data de començament: 01/01/2004. **Data de finalització:** 30/11/2007.

Investigadors principals: Elena Pitarch Arquimbau i Juan Vicente Sancho Llopis.

Altres investigadors: Juan Vicente Sancho Llopis, Óscar Pozo Mendoza, María Ibáñez Martínez i Carlos Guerrero Ramos.

Objectiu: es pretén fer ús del potent acoblament instrumental cromatografia líquida-espectrometria de masses en tándem amb analitzador de triple quadrupol amb analitzador híbrid quadrupol-temps de vol (QTOF) amb l'objectiu d'investigar la presència de residus de fàrmacs, principalment antibiòtics, i hormones en distints tipus de mostres d'aigües, tant d'interès mediambiental (superficials i subterrànies) com residuals (urbanes, industrials, etc.). Amb això es pretén obtenir informació que resulta necessària per a poder avaluar la presència i impacte d'aquests nous contaminants sobre les aigües, així com la potencial exposició de les persones a aquests productes, que poden provocar resistències microbianes o alterar el nostre sistema endocrí. A pesar que l'adaptament LC-QTOF/MS resulta actualment imprescindible en l'àmbit farmacèutic i bioquímico, a penes s'ha aplicat en l'àmbit medioambiental, per la qual cosa aquest projecte pretén endinsar-se en àmbits d'escassa o nul·la tradició quant a l'ús d'aquest tipus de tècniques analítiques. El projecte se centra en tres grans temes: 1) la determinació ràpida i sensible de residus d'aquests compostos en les aigües; 2) la problemàtica ambiental i social que suposa la presència o no d'antibiòtics i hormones a les aigües, i 3) La realització d'un xicotet programa de control per a avaluar quins són els nivells reals d'aquests nous contaminants en les aigües de la província de Castelló. Es pretén iniciar una línia d'investigació sobre l'aplicació d'aquesta tècnica en àmbits com el dels nous contaminants (*emerging contaminants*) i aportar informació necessària sobre els seus nivells perquè es puga realitzar una correcta avaluació del grau d'exposició dels éssers vius a aquests compostos (antibiòtics i hormones).

Labor desenvolupada: s'han desenvolupat dos mètodes multiresiduals per a antibiòtics en aigües naturals i residuals. Les famílies de compostos seleccionades van ser en primer lloc penicil·lines i quinolones, amb un total de 18 analits, per a posteriorment ampliar el nombre de compostos fins a aproximadament 50, amb l'objectiu de cobrir pràcticament tots els antibiòtics, tant humans com veterinaris, més àmpliament usats a la zona (sulfamides, aminoglucòsids, cefalosporines, ionofors, etc.). A causa de les

distintes característiques fisicoquímiques dels compostos seleccionats, així com els baixos nivells a què s'esperen en les aigües ambientals, s'ha emprat extracció en fase sòlida acoblada en línia a cromatografia líquida-espectrometria de masses en tàndem mitjançant analitzador de masses de triple quadrupol (SPE-LC-MS/MS). S'han validat els dos mètodes multiresiduals per a antibiòtics amb límits de detecció d'uns pocs ng/L, que permeten el *screening* ràpid i sensible per a la detecció de la possible presència de residus d'aquests compostos en aigües mediambientals.

El primer mètode de penicil·lines i quinolones s'ha aplicat a l'anàlisi de 43 mostres d'aigües (38 aigües superficials i cinc subterrànies) procedents dels Països Baixos i de l'àrea mediterrània espanyola. Les penicil·lines estudiades no van ser detectades en cap mostra, mentre que vuit de les quinolones seleccionades (*pipemidic acid*, *norfloxacin*, *ciprofloxacin*, *ofloxacin*, *marbofloxacin*, *nalidixic acid*, *flumequin* i *oxolonic acid*) van ser detectades, almenys, una vegada i sempre en aigües superficials. *Pipemidic acid*, *ofloxacin*, *flumequin* i *oxolonic acid* van ser les més comunament trobades. A més, per a evitar l'aparició de falsos positius, s'ha estudiat la capacitat confirmatòria de l'espectrometria de masses amb analitzadors de triple quadrupol, i s'ha demostrat la necessitat de l'etapa de confirmació, que ens ha permès en alguns casos descartar una mostra presumptament positiva.

El segon mètode multiresidual amb al voltant de 50 compostos s'ha aplicat tant a aigües ambientals (bàsicament superficials) com a aigües residuals, tant hospitalàries com influents i efluents d'estacions depuradores, a fi d'avaluar el destí mediambiental d'aquests compostos. En aquest cas s'ha pogut estudiar l'evolució dels nivells de certs antibiòtics des de l'aigua residual hospitalària, la seua entrada en la depuradora d'aigües residuals urbanes i la seua eixida, així com l'impacte en aigües baix del punt de descàrrega de l'efluent sobre l'aigua superficial, en aquest cas del riu Millars.

A més, en aquest segon mostreig, pel fet que en els Serveis Centrals d'Instrumentació Científica de la Universitat Jaume I es trobava instal·lat des del passat mes d'abril del 2007 un nou equip de cromatografia líquida d'*ultra performance* acoblat a un analitzador híbrid quadrupol-temps de vol d'última generació (UPLC-QTOF Premier), s'ha pogut dur a terme la comparació de les capacitats confirmatives d'un analitzador de triple quadrupol enfront d'un QTOF, quant a la major resolució i exactitud de massa que ofereix aquest últim. En aquest cas es va realitzar l'etapa d'extracció en fase sòlida en mode *off-line*, i es van poder confirmar mitjançant massa exacta pràcticament tots els positius trobats per triple quadrupol. D'altra banda, el fet de realitzar un adquisició completa en mode TOF enfront d'un triple quadrupol en mode SRM, també ens va permetre avaluar les capacitats d'aquest instrument per a l'anàlisi tant *post-target* d'altres contaminants orgànics com altres fàrmacs, plaguicides o fins i tot drogues d'abús, així com una aproximació completament *non-target*, que ens permetia endin-

sar-nos en el difícil i complex camp de la recerca i identificació de contaminants orgànics desconeguts.

Codi del projecte: GV05/120.

Títol: *Estudio del potencial de la cromatografía líquida capilar en la determinación de especies organometálicas mediante sistemas acoplados microHPLC-ICPMS.*

Font de finançament: Generalitat Valenciana.

Import: 29.000 euros.

Data de començament: 01/01/2005. **Data de finalització:** 31/12/2006.

Investigador principal: Antoni F. Roig i Navarro.

Altres investigadors: Óscar J. Pozo Mendoza, Ángel Castillo Tirado, Laura Orero Iserte i Yolanda Martínez Bravo.

Objectiu: el propòsit d'aquest projecte és abordar l'estudi de la determinació d'espècies d'As, Se, Cr, Hg i SN mitjançant adaptament μ HPLC-ICPMS. Per a això es duran a terme assajos amb columnes *microbore* amb fase estacionària d'intercanvi iònic i fase reversa. Es pretén optimitzar les etapes de separació i l'acoblament al ICPMS, comparant diferents tipus de micronebulitzadors i cambres de nebulització.

L'objectiu final és estudiar el potencial de la cromatografia capil·lar acoblada a ICPMS per a la determinació d'espècies organometàliques seleccionades. La millora de sensibilitat és el principal èxit que s'espera obtenir en relació amb la LC convencional, la qual cosa facilitaria la determinació d'ultratraçes d'espècies metàl·liques en mostres d'interès ambiental.

Labor desenvolupada: els resultats obtinguts s'han dividit en dos apartats tenint en compte els dos grups d'anàlisis abans esmentats.

Especiació d'As, Se i Cr:

Després d'adaptar a les condicions de treball del sistema microHPLC (columna: 150 x 1 mm, 10 microns) un mètode convencional prèviament desenvolupat pel grup (columna: 250 x 4.6 mm, 10 microns) hem observat que els capil·lars de sílice fosa amb què està equipat el sistema de bombament de microfluxos han generat un problema d'interaccions addicionals. Per a un valor de pH de 8.7 i amb fase mòbil basada en nitrat, les espècies AsIII, AsV, MMA i SeIV no presenten pic cromatogràfic o la seua morfologia és inacceptable des del punt de vista analític. Aquesta interacció (diferent i superposada a la de bescanvi aniònic) només apareix per a les quatre espècies comentades, en presència de capil·lar de sílice fosa i de columna (no apareixen si no hi ha columna). Al valor de pH utilitzat, lleugerament per damunt del valor límit recomanat (8,5), comença a dissoldre's la sílice fosa dels capil·lars. Els productes de descompo-

sició, amb grups silanol (-SiOH, -SiO-) i siloxà (-Si-O-Si-), queden temporalment retinguts a la columna i les espècies analítiques amb grups hidroxil protonats (-OH) poden formar enllaços d'hidrogen amb aquests. Aquestes són les interaccions addicionals que distorsionen o eliminen els pics cromatogràfics. Cal comentar que si l'atac de la sílice fosa persisteix, la columna pot quedar definitivament embossada i, per tant, inutilitzada.

Les vies d'eliminació d'aquestes interaccions addicionals són diverses: disminució del pH sempre que la separació cromatogràfica ho permeta, substitució dels capil·lars de sílice fosa per altres inerts com els de PEEK (encara que, en aquest cas, els diàmetres interns sempre són lleugerament més grans), utilització de fases mòbils que emmascaren les interaccions addicionals (com les basades en hidrogenfosfat, però que no permeten la separació del CrVI), o una combinació de diverses de les possibilitats esmentades.

Una vegada conegut i resolt el problema de les interaccions addicionals abordem l'estudi de l'augment de l'eficàcia, una de les millores esperable. El canvi de micronebulitzador (de MicroMist 100 a HEN 100) va comportar una disminució de l'amplària de pic des de 60 a 30 segons de mitjana aproximadament. L'explicació la trobem en el diàmetre del capil·lar del mateix nebulitzador. Així, mentre la MicroMist comporta un volum mort de 12.27 microlitres, els HEN no comporta més de 1.96 microlitres. El primer és massa gran i el segon comparable al valor de volum mort extracolumna -1.88 microlitres- adequat per a la columna emprada en la separació amb un volum intern de 94 microlitres. L'ús del micronebulitzador HEN amb el consegüent augment d'eficàcia, ha permès augmentar el flux de fase mòbil i obtenir la separació de les espècies en estudi en menys de 5 minuts i amb unes amplàries de pic menors o igual a 20 segons. Paral·lelament hem pogut augmentar el volum d'injecció sense comprometre la separació, la qual cosa ha portat a un augment de la sensibilitat. Aquestes ja són les millores esperables per a un sistema microHPLC.

Altres efectes importants també trobats han sigut els produïts per la variació del pH i per la presència, en major o menor concentració, d'hidrogen fosfat en la fase mòbil. Realitzem un estudi detallat de la variació del pH (entre 7.0 i 8.6 amb intervals de 0.2 unitats) per a dues fases mòbils. La primera es basava en un gradient de nitrat i la segona en un gradient de nitrat modificat per la presència, en la fase mòbil més diluïda, de la quantitat de fosfat adequada per a millorar la forma dels pics sense dificultar la separació o la detecció del CrVI. L'addició d'una xicoteta quantitat de fosfat a la fase mòbil diluïda provoca una millora en la forma dels pics d'AsIII, MMA, SeIV i AsV i també una millora en la resolució per a totes les espècies estudiades. Els efectes comentats són especialment acusats per al pic corresponent a l'AsIII.



Especiació de Hg:

En aquest cas, el més important ha sigut entendre quin és l'efecte de la variació en la concentració de metanol introduïda en el gradient usat per a la separació. El contingut de metanol afecta directament les característiques del plasma, com hem comentat, però també l'etapa de nebulització. És necessària una acurada optimització dels gasos de nebulització per a obtenir un aerosol estable o controlat, que aporta una quantitat constant d'analit al plasma (transferència de massa controlada) així com una quantitat de dissolvent mínima i també controlada. La nebulització depèn del contingut de modificador orgànic i en una separació basada en un gradient de metanol, el control d'aquesta etapa és determinant.

Un major contingut orgànic genera un aerosol més fi i menys dens, més fàcilment transportable. Necessita per tant un menor cabal de gas portador que un aerosol –menys fi i més dens– generat amb menor contingut orgànic, més difícilment transportable.

En observar el senyal cromatogràfic, podem veure que si fem un cabal de gasos alt, els pics que elueixen en baix percentatge de MeOH estan més optimitzats que els que elueixen amb major percentatge orgànic. Per contra, si disminuïm el cabal de gasos, augmenta la sensibilitat per als pics més retinguts i disminueix la dels primers. Cal tenir en compte també el soroll i la disminució continua de sensibilitat provocada per la piròlisi del modificador orgànic. La millor solució pareix emprar un cabal de gasos intermedi.

Una vegada caracteritzada i optimitzada l'etapa de nebulització procedim a optimitzar la separació cromatogràfica. Dels diferents paràmetres estudiats podem ressaltar la importància del pH, del contingut de L-cisteïna i de la longitud de la columna.

Resumint, hem desenvolupat un mètode sensible, exacte i precís basat en microHPLC-ICPMS per a la determinació simultània de Hg(II), MeHg⁺, EtHg⁺ i PhHg⁺ en aigües sense pretractament de mostra. Per a eluir el PhHg⁺ hem utilitzat un gradient de MeOH, que forma un aerosol més fi que les dissolucions aquoses i provoca un canvi continu en la sensibilitat. Per a atenuar aquesta variació cal realitzar un ajust minuciós del cabal de gasos de nebulització. Emprant microfluxos aconseguim rebaixar considerablement els LOD (per davall de 0,03 µg L⁻¹) respecte als mètodes basats en fluxos convencionals de la bibliografia.

Per un altre costat, hem constatat que cal continuar millorant l'adaptament per augmentar l'eficiència dels pics, així com intentar disminuir l'efecte matriu en aigües d'alt contingut salí, fent passar les mostres per una resina d'intercanvi o senzillament realitzant una dilució prèvia.

Codi del projecte: CGL2005-02306/BOS.

Títol: *Biodiversidad de Artemia (Branchiopoda, Anostraca) en el mediterráneo occidental. Presencia de A. franciscana como especie invasora. Implicaciones ecológicas y de interés en acuicultura.*

Font de finançament: Ministeri d'Educació i Ciència.

Import: 160.888 euros.

Data de començament: 31/12/2005. **Data de finalització:** 31/12/2008.

Investigador principal: Francisco Amat Doménech (IATS, CSIC).

Altres investigadors: Roque Serrano Gallego (IUPA, UJI), Francisco Hontoria Danés i Juan Carlos Navarro.

Objectiu: el desenvolupament de projectes d'investigació previs (Pla Nacional) dirigits a la identificació de formes autòctones del crustaci *Artemia (Branchiopoda, Anostraca)*, al coneixement de diversos aspectes de la seua biologia, ecologia i ús en aqüicultura, ha proporcionat àmplia informació sobre la presència de distints ceps i espècies del gènere a Espanya, a la Península Ibèrica i en altres països veïns, en els quals es troba una representació àmplia d'algunes formes originals del Vell Món, concretament la forma bisexual *Artemia salina*, i dues varietats de la forma partenogenètica (diploide i tetraploide). Aquesta biodiversitat del gènere *Artemia* en les nostres latituds sembla haver-se mantingut fins a finals dels anys 80. A partir de llavors, i a causa de la desaparició i abandó de salines i ambients hipersalins, i a inoculacions incontrollades

des i mal informades, dutes a terme en explotacions salineres, o com a conseqüència d'activitats aquícoles o aquariòfiles, s'ha fet patent la desaparició de poblacions autòctones i la presència de la forma al·lòctona (exòtica) *Artemia franciscana*, procedent del continent americà, que sembla comportar-se com a espècie invasora, competint amb avantatge sobre les formes autòctones, a les quals està desplaçant dels seus ecosistemes originals.

Davant aquesta situació, el projecte es planteja com a objectius actualitzar la informació referida a l'existència i distribució d'ecosistemes hipersalins, identificar aquells que encara presenten les formes autòctones d'*Artemia* en l'àrea del Mediterrani occidental, al mateix temps que constatar, el més àmpliament possible, la presència de la forma exòtica.

L'estudi de taules de vida d'individus d'aquestes poblacions, davall condicions de cultiu al laboratori, i de concurrència en un sistema obert, així com el dels factors que afecten l'eclosió i qualitat dels seus quistos, hauran de mostrar en quins termes s'estableix la competència i les seues conseqüències. Es procedirà a un ampli inventari i a una caracterització del valor nutritiu d'aquests quistos, basada en nivells lipídics i perfils d'àcids grassos poliinsaturats, d'acord amb la seua adscripció geogràfica (ecològica) i específica, com a informació d'alt valor i interès en aquicultura.

S'estudiarà la influència de factors naturals com ara el parasitisme, i d'impacte ambiental, com ara la presència de xenobiòtics (pesticides), en les seues conseqüències espècie-específiques, com a condicionants de la persistència de les poblacions estudiades i de la seua biodiversitat.

Els resultats obtinguts permetran actualitzar i millorar la informació continguda en la base de dades i la diversitat de mostres en el banc de quistos, mantinguts ambdós en el si de l'equip.

Labor desenvolupada: pel que fa a l'activitat en el IUPA, fins a la data s'han dut a terme 3 mostres d'aigua (maig, juliol i setembre) en diferents punts de la zona del delta de l'Ebre a fi de realitzar un ampli *screening* dels contaminants presents en ecosistemes habitats per *Artemia salina* i *Artemia franciscana*. Per a això s'ha utilitzat la cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses amb detecció per temps de vol (GC-TOF), la qual cosa ha permès realitzar un agranat molt complet dels possibles compostos presents a l'aigua. Els resultats obtinguts mostren la presència de pp'-DDE i clorpirifos, els quals seran utilitzats (en concret pp'-DDT i clorpirifos) per a realitzar assajos de toxicitat amb les dues espècies abans indicades. Els resultats indicaran la influència de la contaminació present en els ecosistemes sobre el procés d'invasió de *A. Franciscana* a Europa.

Codi del projecte: —

Títol: *Nuevo modelo de gestión de recursos hídricos en la plana de Oropesa-Torreblanca (Castellón). Diseño y aplicación de herramientas informáticas (GIS y MODFLOW) para soporte a la decisión.*

Font de finançament: Fundació Caixa Castelló-Bancaixa, Construcciones Castellón 2000 i UE, programa GMES.

Import: 23.040 euros.

Data de començament: novembre de 2004. **Data de finalització:** novembre de 2007.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Altres investigadors: —

Objectiu: dissenyar un nou model de gestió dels recursos hídrics que tinga com a objectiu la regeneració de l'aqüífer, basada en la reducció dels bombaments i la recarrega artificial, així com posar a punt eines de suport a la presa de decisions i avaluar les conseqüències de les distintes possibilitats d'actuació.

Es realitzarà un model matemàtic de l'aqüífer (MODFLOW) que servisca per a preveure les modificacions que poden originar les noves línies d'actuació i proporcionar una ferramenta potent (GIS) que permeta avaluar les afeccions ambientals generades.

Labor desenvolupada: instal·lació dels programes que han de ser utilitzats. Capacitació dels futurs usuaris. Inici de la recopilació de dades històriques hidrogeològiques per a ser incorporades als programes.

Codi del projecte: CTM2006-06417.

Títol: *Metodología analítica basada en LC-MS/MS para contaminantes orgánicos prioritarios de elevada dificultad analítica (incluyendo metabolitos) en aguas.*

Font de finançament: Ministeri d'Educació i Ciència.

Import: 57.717 euros.

Data de començament: 01/10/2006. **Data de finalització:** 30/09/2009.

Investigador principal: Francisco López Benet.

Altres investigadors: Joaquim Beltran Arandes, Elena Pitarch Arquimbau, José Manuel Marín Ramos i Mercedes Barreda Portalés

Objectiu: l'objectiu general del projecte és el desenvolupament de metodologia analítica per a la determinació de contaminants orgànics prioritaris d'elevada dificultat analítica (generalment compostos d'elevada polaritat), incloent productes de transformació, en mostres d'aigües. S'incidirà en el desenvolupament de mètodes analítics basats en la tècnica de cromatografia líquida acoblada a espectrometria de masses, utilitzant un analitzador de triple quadrupol, els avantatges del qual per a l'anàlisi de contaminants orgànics polars en mostres d'aigua han sigut àmpliament reconeguts.

Els mètodes desenvolupats han de ser molt sensibles, fiables, robustos i, en la mesura que siga possible, senzills, per a la determinació de residus d'aquestes substàncies. Aquests mètodes han de proporcionar així mateix una elevada selectivitat a fi d'identificar inequívocament els compostos detectats als baixos nivells de concentració. Quant als objectius concrets que es persegueixen, s'indiquen a continuació.

- Aprofundir en l'estudi de les possibilitats de la tècnica de cromatografia líquida aoblada a espectrometria de masses utilitzant instruments de triple quadrupol per a l'anàlisi de contaminants orgànics en aigües, incidint en aspectes com ara els distints tipus d'interfases, transicions seleccionades, fases estacionàries, tractament de mostra.
- Desenvolupar mètodes d'anàlisi per a contaminants prioritars polars en aigües que han de complir els requisits exigits en la Directiva Europea 98/83/CE, per la qual cosa els límits de quantificació objectius seran de l'ordre de 0.025 µg/L (25 ppt). Així mateix, es pretén minimitzar en la mesura que siga possible el tractament de mostra a fi d'evitar errors analítics.
- Validar els mètodes desenvolupats de manera rigorosa seguint les indicacions de les bones pràctiques de laboratori i estudiant paràmetres com ara linealitat, exactitud, precisió, especificitat i límit de quantificació.
- Aplicar els mètodes desenvolupats a l'anàlisi de diferents tipus de mostres d'aigua seleccionades a fi d'obtenir dades reals sobre la presència dels compostos estudiats i comprovar l'aplicabilitat dels mètodes.

Labor desenvolupada: en l'etapa inicial de desenvolupament del projecte s'ha procedit a la selecció dels compostos objecte d'estudi, i s'ha dut a terme una primera selecció de compostos per als quals és necessari el desenvolupament de metodologia analítica. S'han identificat contaminants prioritars d'interès des del punt de vista reglamentari, alhora que s'han considerat altres factors com ara la dificultat analítica dels compostos.

S'ha seleccionat en primer lloc l'epiclorhidrina, compost utilitzat en la fabricació de polímers utilitzats en el tractament d'aigües superficials i residuals, així com en la fabricació de canonades i dipòsits, i que presenta una elevada dificultat analítica i un nivell màxim autoritzat de 0.1 µg/L. altres compostos ja seleccionats per al seu estudi són l'amtrol, que és un herbicida (aminotriazol) que també presenta una elevada dificultat analítica, així com les nitrosamines, compostos de gran interès pel seu caràcter cancerigen per als que no hi ha mètodes adequats d'anàlisi per cromatografia líquida, i la seua anàlisi per cromatografia de gasos és bastant complicada.

Per a tots aquests compostos s'han optimitzat les condicions de detecció mitjançant espectrometria de masses amb triple quadrupol i s'estan estudiant les condicions cromatogràfiques de separació.

Codi del projecte: CTQ2006-07594.

Títol: *Potencial de la tecnología de tiempo de vuelo (TOF MS) en el desarrollo de la metodología analítica avanzada (GC TOF, LC-TOF) con fines de cribado y confirmación de contaminantes orgánicos en aguas y alimentos.*

Font de finançament: Ministeri d'Educació i Ciència.

Import: 105.270 euros.

Data de començament: 01/10/2006. **Data de finalització:** 30/09/2009.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Altres investigadors: Francisco López Benet, María Ibáñez Martínez, Tania Portolés Nicolau, Susana Grimalt Brea.

Objectiu: en aquest projecte es pretén investigar el potencial de la poderosa tècnica d'espectrometria de masses amb analitzadors de temps de vol (TOF) per a la determinació de contaminants orgànics prioritaris en distints tipus de mostres d'interès ambiental i alimentari. Es desenvoluparan mètodes analítics avançats, basats en l'ús de tècniques híbrides cromatografia-espectrometria de masses amb analitzadors TOF d'alta resolució, que permeten la ràpida detecció i confirmació inequívoca de la identitat de diversos tipus de contaminants, amb especial èmfasi en plaguicides i els seus metabòlits. L'objectiu és disposar de mètodes avançats i moderns per al *screening* ràpid i fiable d'un ampli rang de contaminants, de molt diverses polaritats, amb la menor manipulació possible de mostra i amb baix consum de dissolvents. Per a això, s'aplicaran dos grups de tècniques complementàries: un basat en l'adaptament GC-TOF MS i l'altre basat en l'ús de LC-TOF MS. Així mateix, s'investigarà el potencial de LC amb analitzador híbrid quadrupol-temps de vol (LC-QTOF MS). El tractament de mostra consistirà en una senzilla etapa d'extracció/preconcentració mitjançant extracció en fase sòlida (SPE) o mitjançant microextracció en fase sòlida (SPME) en el cas de GC-TOF MS, o bé mitjançant SPE *online* en el cas de LC-(Q)TOF MS.

Es consideraran dos tipus de mostres, d'acord amb les línies de treball prioritàries del grup sol·licitant: aigües i aliments d'origen vegetal. En el cas de les aigües, aquestes seran de diversa naturalesa i origen (subterrànies, superficials, residuals urbanes i industrials). Els estudis per GC-TOF se centraran en contaminants orgànics apolars com ara OC, PAH, BDE, i alguns plaguicides de baixa polaritat, mentre que la investigació per LC-(Q)TOF se centrarà preferentment en plaguicides polars i metabòlits. Els mètodes de *screening* que es desenvolupen s'aplicaran immediatament en les aigües, amb la qual cosa s'afavorirà la implementació de la Directiva marc de l'aigua 2000/60/CE, que obliga a realitzar aquest tipus de controls analítics. En el cas d'aliments, es treballarà sobre fruites i hortalisses, i la investigació se centrarà en plaguicides de diversos tipus, així com en els seus metabòlits, per ser aquesta la principal línia

del treball del grup investigador, que compta amb la certificació de bones pràctiques de laboratori en aquest camp.

Finalment, s'estudiarà la possibilitat de realitzar determinacions de compostos no diana (*non-target analysis*) a causa de l'extraordinari potencial dels analitzadors de TOF, gràcies a la completa adquisició de dades de MS en una única injecció en el sistema i amb elevada exactitud de massa, la qual cosa permetrà assignar una fórmula empírica a cada ió mesurat. L'elucidació de l'estructura d'aquests compostos es veurà facilitada en el cas de GC-TOF, en disposar d'àmplies biblioteques comercials d'espectres, mentre que en LC l'analitzador híbrid QTOF permetrà obtenir ions fragment amb massa exacta, informació que es considera rellevant en el procés d'elucidació.

Labor desenvolupada: Projecte en fase d'inici.

Codi del projecte: P1 1B2007-13.

Títol: *Potencial de la cromatografia líquida acoplada a espectrometria de masses (QqQ, TOF) como herramienta analítica para la estimación del consumo poblacional e individual de estimulantes y drogas de diseño.*

Font de finançament: Fundació Caixa Castelló-Bancaixa.

Import: 41.000 euros.

Data de començament: 15/12/2007. **Data de finalització:** 14/12/2010.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Altres investigadors: Juan V. Sancho Llopis, Elena Pitarch Arquimbau, María Ibáñez Martínez.

Objectiu: Es pretén fer ús de l'acoblament instrumental cromatografia de líquids - espectrometria de masses en tàndem, tant amb analitzador de triple quadrupol (QqQ) com amb analitzador híbrid quadrupol-temps de vol (QTOF) amb l'objectiu d'investigar la presència de drogues d'abús, principalment estimulants i derivats de les amfetamines, així com els seus metabòlits, en aigües residuals urbanes. Amb això es pretén obtenir una ferramenta nova per a estimar i monitoritzar el consum poblacional d'un o diversos municipis en temps real.

Labor desenvolupada: Projecte en fase d'inici.

3.2.2. Convenis i contractes de col·laboració

Títol: *Estudio hidrogeoquímico sobre la presencia de arsénico en pozos del sector meridional de la Plana de Castellón.*

Empresa: Ajuntament de Nules.

Import: 6.000 euros.

Data de començament: octubre de 2005. Data de finalització: febrer de 2006.
Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: ***Gestión del ciclo integral del agua en el sector meridional de la plana de Oropesa-Torreblanca (Castellón).***

Empresa: Construcciones Castellón 2000.

Import: 97.264 euros.

Data de començament: desembre de 2004. Data de finalització: desembre de 2006.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: ***Aplicación del análisis Delphi a la evaluación de los recursos y demandas hídricas actuales y futuras en las cuencas hidrográficas del Júcar y del Segura, ventajas e inconvenientes asociados.***

Empresa: INYPSA

Import: 6.960 euros.

Data de començament: desembre de 2005. Data de finalització: abril de 2006.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: ***Caracterización hidrogeológica de la zona húmeda “El Fondo”.***

Empresa: Ajuntament de la Vall d'Uixó.

Import: 6.000 euros.

Data de començament: maig de 2006. Data de finalització: setembre de 2006.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: ***Determinación de componentes tóxicos en muestras de dentífricos.***

Empresa: Generalitat Valenciana

Import: 2.900 euros.

Data de començament: juliol de 2007. Data de finalització: juliol de 2007.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández i Juan V. Sancho Llopis

Títol: ***Investigación del destino de las aguas de lixiviado de residuos urbanos de la planta de compostaje de Onda.***

Empresa: RECIPLASA

Import: 6.960 euros.

Data de començament: gener de 2007. Data de finalització: abril de 2007.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista

Títol: ***Convenio de colaboración para la realización de actividades relacionadas con el análisis por técnicas híbridas cromatografía espectrometría de masas.***

Empresa: WATERS CROMATOGRAFIA S.A.

Import: 9.280 euros.

Data de començament: març de 2006. Data de finalització: març de 2007.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: ***Convenio de colaboración en actividades de interés general***

Empresa: WATERS CROMATOGRAFIA S.A.

Import: 3.000 euros.

Data de començament: desembre de 2006. Data de finalització: octubre de 2007.

Investigador principal: Joaquín Beltrán Arandes.

Títol: ***Investigación de contaminantes orgánicos en las aguas de lixiviado de residuos urbanos de la planta de compostaje de Onda.***

Empresa: RECIPLASA

Import: 17.400 euros.

Data de començament: gener de 2007. Data de finalització: gener de 2008.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández

Títol: ***Modelización matemática del sector meridional de la plana de Oropesa-Torreblanca (CS) para evaluar las modificaciones hídricas asociadas a la implantación del plan de gestión integral de recursos hídricos.***

Empresa: Construcciones Castellón 2000

Import: 28.800 euros.

Data de començament: març de 2007. Data de finalització: febrer de 2008.

Investigador principal: Ignacio Morell Evangelista.

Títol: ***Determinación de plaguicidas organoclorados seleccionados y bifenilos policlorados en peces, piensos y materias primas utilizadas en acuicultura***

Empresa: IATS (CSIC).

Import: 40.000 euros.

Data de començament: gener de 2007. Data de finalització: gener de 2009.

Investigador principal: Roque Serrano Gallego.

Títol: ***Convenio de colaboración para la realización de actividades relacionadas con el análisis por técnicas híbridas cromatografía espectrometría de masas.***

Empresa: WATERS CROMATOGRAFIA S.A.

Import: 9.280 euros.

Data de començament: juliol de 2007. Data de finalització: juny de 2008.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: ***Acuerdo de encomienda de gestión entre el MAPA y la UJI relativo a la realización de análisis y ensayos que cumplan las BPL al objeto de fijar los límites máximos de residuos de productos fitosanitarios.***

Empresa: Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación

Import: 1.091.578 euros.

Data de començament: juny de 2006. Data de finalització: desembre de 2009.

Investigador principal: Félix Hernández Hernández.

Títol: ***Estudio sobre la presencia de especies metálicas en sectores seleccionados del acuífero de la Plana de Castellón.***

Empresa: FACSA, IPROMA

Import: sense determinar.

Data de començament: juliol de 2007. Data de finalització: juny de 2008.

Investigador principal: Antoni F. Roig i Navarro.

Estudios de residuos de plaguicidas en muestras vegetales, realizados bajo los principios de las buenas prácticas de laboratorio (BPL) para varias empresas del sector de los fitosanitarios.

Import global: 137.414 euros.

3.2.3. Publicacions

Les publicacions que se citen a continuació estan ordenades per ordre alfabètic segons el cognom del primer autor. S'indica si és un article (A), capítol d'un llibre (CL) o revisió (R) al final del títol de cada entrada.

Study of different atmospheric pressure interfaces for LC-MS/MS determination of acrylamide in water at sub-ppb levels. A.

J.M. Marín, O.J. Pozo, J.V. Sancho, E. Pitarch, F.J. López, F. Hernández
J. Mass Spectrom. 41:1041-1048 (2006)

Multiresidue Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Determination of 52 non Gas Chromatography-Amenable Pesticides and Metabolites in Different Food Commodities. A.

F. Hernández, O.J. Pozo, J.V. Sancho, L. Bijlsma, M. Barreda, E. Pitarch
J. Chromatogr. A 1109:242-252 (2006)

Efficient approach for the reliable quantification and confirmation of antibiotics in water using on-line solid-phase extraction liquid chromatography/tandem mass spectrometry. A.

O.J. Pozo, C. Guerrero, J.V. Sancho, M. Ibáñez, E. Pitarch, E. Hogendoorn, F. Hernández, J. Chromatogr. A 1103:83-93 (2006)

Comparison of two quantitative GC-MS methods for tomato aromas based on purge-and-trap and solid phase microextraction. A.

E. Serrano, A. Peruga, J. Beltran, F.J. López, M. Hurtado, S. Roselló
Anal. Bioanal. Chem. 385:1255-1264 (2006)

Residue levels of captan and trichlorfon in field-treated kaki fruits, individual versus composite samples, and after household processing. A.

M.L. Fernández-Cruz, S. Grimalt, M. Villarroja, F.J. López, S. Llanos, J.M. García-Baudín
Food Additives & Contaminants 23(6):591-600 (2006)

Use of liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry in the elucidation of transformation products and metabolites of pesticides. Diazinon as a case study. A.

M. Ibáñez, J.V. Sancho, O. Pozo, F. Hernández
Anal. Bioanal. Chem. 384:448-457 (2006)

Method optimization for the determination of four mercury species by micro-liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry coupling in environmental water samples. A.

A. Castillo, A.F. Roig-Navarro, O. Pozo
Anal. Chim. Acta 577:18-25 (2006)

Analytical study of trichlorfon residues in kaki fruit and cauliflower samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. A.

S. Grimalt, J.V. Sancho, O. Pozo, J.M. García-Baudín, M.L. Fernández-Cruz, F. Hernández
J. Agric. Food Chem. 54:1188-1195 (2006)

An iron-pairing liquid chromatography/tandem mass spectrometric method for the determination of ethephon residues in vegetables. A.

J.M. Marín, O. Pozo, J. Beltrán, F. Hernández
Rapid Commun. Mass Spectrom. 20:419-426 (2006)

Pesticide analysis using LC-MS. CL.

F. Hernández, J.V. Sancho, O. Pozo
Applications of LC-MS in toxicology. A. Poletini (Ed.), Pharmaceutical Press, London, 10:217-241 (2006)

Application of multidimensional LC-MS in monitoring pesticides and their degradation products in environmental and biological samples. CL.

F. Hernández, J.V. Sancho, O. Pozo
The Encyclopedia of Mass Spectrometry. Vol. 8:624-634 (2006)

Assessment of the efficacy of Artemia sp (Crustacea) cysts chorion as barrier to chlorpyrifos (organophosphorus pesticide) exposure. Effect on hatching and survival. A.

I. Varó, F. Amat, J.C. Navarro, M. Barreda, E. Pitarch, R. Serrano
Sci. Total Environ. 366: 148-153 (2006)

Potential of liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the determination of pesticides and transformation products in water. A.

J.V. Sancho, O.J. Pozo, M. Ibáñez, F. Hernández
Anal. Bioanal. Chem. 38: 987-997 (2006)

Re-evaluation of glyphosate determination in water by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. A.

M. Ibáñez, O.J. Pozo, J.V. Sancho, F.J. López, F. Hernández
J. Chromatogr. A 1134: 51-55 (2006)

Quantification and Confirmation of Anionic, Cationic and Neutral Pesticides and Transformation Products in Water by on-line Solid Phase Extraction - Liquid Chromatography -Tandem Mass Spectrometry. A.

J.M. Marín, J.V. Sancho, O.J. Pozo, F.J. López, F. Hernández
J. Chromatogr. A 1133: 204-214 (2006)

Confirmation of organic micropollutants detected in environmental samples by liquid chromatography tandem mass spectrometry: Achievements and pitfalls. A.

O.J. Pozo, J.V. Sancho, M. Ibañez, F. Hernández
Trends Anal. Chem. 25 (10):1030-1042 (2006)

Residue determination of captan and folpet in vegetable samples by gas chromatography/negative chemical ionization-mass spectrometry. A.

M. Barreda, F.J. López, M. Villarroja, J. Beltrán, J.M. García-Baudín, F. Hernández.
J. AOAC Intern. 89 (4):1080-1087 (2006)

Determination of priority organic micro-pollutants in water by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. A.

E. Pitarch, C. Medina, T. Portolés, F.J. López, F. Hernández.
Anal. Chim. Acta 583:246-258 (2007)

Estrategias analíticas para la determinación de plaguicidas en aguas por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem. A.

M. Ibañez, J.V. Sancho, O.J. Pozo, F. Hernández.
CTA 27(2):51-65 (2006)

Estrategia analítica para el control de contaminantes orgánicos prioritarios en aguas de lixiviado de plantas de tratamiento de RSU. A.

E. Pitarch, F. López, J. Marin, F. Albarrán, F. Hernández.
Residuos 95:46-55 (2007)

Quantification and confirmation of priority organic micropollutants in water by LC-tandem mass spectrometry. A.

E. Pitarch, J.M. Marin, F. López, E. Hogendoorn, F. Hernández.
Intern. J. Environ. Anal. Chem. 87(4):237-248 (2007)

Liquid chromatography/tandem mass spectrometry determination of (4S,2RS)-2,5,5-trimethylthiazolidine-4-carboxylic acid, a stable adduct formed between D-(-)-penicillamine and acetaldehyde (main biological metabolite of ethanol), in plasma, liver and brain rat tissues. A.

E. Serrano, O. Pozo, J. Beltrán, F. Hernández, L. Font, M. Miquel, C.M.G. Aragon.
Rapid Commun. Mass Spectrom., 21:1221-1229 (2007)

Use of Liquid Chromatography Coupled to Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry to Investigate Pesticide Residues in Fruits. A.

S. Grimalt, O.J. Pozo, J.V. Sancho, F. Hernández.
Anal. Chem., 79:2833-2843 (2007)

Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS. A.

F. Hernández, J.V. Sancho, M. Ibañez, C. Guerrero.
Trends Anal. Chem. 26(6): 466-484 (2007)

Methodical approach for the use of GC-TOF MS for screening and confirmation of organic pollutants in environmental water. A.

T. Portolés, E. Pitarch, F. López, J.V. Sancho, F. Hernández.
J. Mass Spectrom. 42: 1175-1185 (2007)

Secondary interactions, an unexpected problem emerged between hydroxyl containing analytes and fused silica capillaries in anion-exchange micro liquid chromatograph.

A. Castillo, A.F. Roig-Navarro, O.J. Pozo
J. Chromatogr. A 1172:179-185 (2007)

Stable isotope determination in wild and farmed gilthead sea bream (*Sparus aurata*) tissues from the western Mediterranean.

R. Serrano, M. A. Blanes, L. Orero
Chemosphere 69: 1075-4080 (2007)

The even-electron rule in electrospray mass spectra of pesticides.

E. M. Thurman, I. Ferrer, O. J. Pozo, J. V. Sancho, F. Hernández
Rapid Commun. Mass Spectrom. 21: 3855-3868 (2007)

Multiresidue pesticide analysis of fruits by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry.

O. J. Pozo, M. Barreda, J. V. Sancho, F. Hernández, J. Ll. Lliberia, M. A. Cortés, B. Bagó
Anal Bioanal Chem 389: 1765-1771 (2007)

Target and nontarget screening of organic micropollutants in water by solid-phase microextraction combined with gas chromatography/high-resolution time-of-flight mass spectrometry.

F. Hernández, T. Portolés, E. Pitarch, F. J. López
Anal. Chem. 79: 9494-9504 (2007)

Biomagnification of organochlorine pollutants in farmed and wild gilthead sea bream (*Sparus aurata*) and stable isotope characterization of the trophic chains.

R. Serrano, M. A. Blanes, F. J. López
Sci. Total Environment, in press (2007)

Maternal transfer of organochlorine compounds to oocytes in wild and farmed gilthead sea bream (*Sparus aurata*).

R. Serrano, M. A. Blanes, F. J. López
Chemosphere, in press (2007)

Pesticide residues and transformation products in groundwater from a Spanish agricultural region on the Mediterranean Coast.

F. Hernández, J. M. Marín, O. J. Pozo, J. V. Sancho, F. J. López, I. Morell
Intern. J. Environ. Anal. Chem., in press (2007)

Investigating the presence of pesticide transformation products in water by using liquid chromatography-mass spectrometry with different mass analysers.

F. Hernández, M. Ibáñez, O. J. Pozo, J. V. Sancho
J. Mass Spectrom., in press (2007)

3.2.4. Tesis doctorals

Títol: *Potential of liquid chromatography coupled to mass spectrometry with triple quadrupole and time of flight analysers in the elucidation, quantification and confirmation of pesticides and transformation products in environmental samples.*

Doctoranda María Ibañez Martínez

Universitat/centre: Universitat Jaume I, Escola Superior de Tecnologia i Ciències Experimentals.

Any: 2007. **Qualificació:** apta cum laude (doctorat europeu).

Directors: Félix Hernández Hernández i Juan Vicente Sancho Llopis.

3.2.5. Noves línies d'investigació

Estudi sobre drogues d'abús en aigües residuals

En els últims anys s'està produint un extraordinari increment en el consum de drogues il·legals. La situació actual es caracteritza per un elevat consum d'alcohol (sobretot en els joves i adolescents), estancament del consum d'heroïna, augment del consum de cocaïna i d'altres substàncies estimulants, així com de substàncies de disseny en locals de diversió.

L'elevat consum de drogues il·legals en tot el món comporta conseqüències serioses en la salut humana, així com en el comportament social. Conseqüentment, resulta evident la importància de realitzar anàlisis toxicològiques eficaces ja que són la base d'un diagnòstic competent, tant des d'un punt de vista clínic i forensc, com d'utilitat per als tribunals de Justícia.

L'estimació i monitorització del consum de drogues il·legals, no sols a nivell individual, sinó especialment a nivell poblacional, resulta de gran importància i ajuda als científics socials i a les autoritats per a combatre l'abús de les drogues il·legals. L'estudi del consum individual, generalment dut a terme mitjançant l'anàlisi en mostres biològiques humanes (orina, sang, saliva, suor, etc), està més investigat. No obstant això, encara hi ha dificultats per a estimar la magnitud real del consum poblacional de drogues il·legals ja que normalment es du a terme mitjançant enquestes, entrevistes i/o estudis estadístics, la qual cosa moltes vegades no s'ajusta a la realitat.

La determinació de drogues d'abús en les aigües residuals urbanes s'ha començat a utilitzar recentment com una mesura indirecta del consum poblacional, permetent també l'avaluació del risc ambiental de les descàrregues dels efluentes presumiblement contaminats per aquestes substàncies químiques.

Precisament, el nostre grup d'investigació està iniciant una línia d'investigació sobre aquesta problemàtica analítica. Es pretén desenvolupar mètodes analítics, prou sensibles i selectius, que permeten la determinació de drogues d'abús (principalment cocaïna, amfetamines, drogues de síntesi i cannabis, així com els seus metabòlits) en aigües residuals urbanes d'uns quants municipis d'Espanya, o fins i tot d'altres països, en temps real.

Per a afrontar la investigació, es desenvoluparan mètodes basats, fonamentalment, en cromatografia líquida-espectrometria de masses en tàndem amb analitzador de triple quadrupol (QqQ) per a la quantificació i la confirmació dels compostos (*target*) seleccionats en aigües residuals, tant de l'influent com de l'efluent, procedents d'estacions depuradores d'origen urbà. La investigació no sols se centrarà en les drogues seleccionades, sinó que també comprendrà un estudi (*non-target*) d'altres substàncies químiques.

ques relacionades estructuralment que puguen estar presents en les mostres reals d'aigües residuals. Per a això, es farà ús, principalment, de la cromatografia líquida-espectrometria de masses en tàndem amb analitzador quadrupol-temps de vol (QTOF), a causa de la seua capacitat de detectar i elucidar possibles compostos desconeguts.

Finalment, a partir de les dades obtingudes i de la informació recopilada, es contemplarà la possibilitat de completar el nombre d'analits, incloent altres drogues que puguen resultar d'interès i generant bases de dades amb masses teòriques exactes que puguen utilitzar-se com a eina ràpida i útil amb fins d'identificació. S'estudiarà la possibilitat de dur a terme una metodologia preliminar d'escaneig (*screening*) de drogues il·legals en aigües.

3.2.6. Participació en congressos en 2006 i 2007

17th International Mass Spectrometry Conference. Praga, 27 d'agost-1 de setembre de 2006.

Potential of LC-QTOF MS for analysis of pesticide residues in fruit samples.

F. Hernández, S. Grimalt, O. J. Pozo, J. V. Sancho, E. Pitarch.

Comunicació pòster.

A rapid method for screening, quantification and confirmation of priority organic pollutants in water by GC hyphenated to triple quadrupole mass spectrometry.

E. Pitarch, C. Medina, T. Portolés, F. J. López, F. Hernández.

Comunicació pòster.

Methodological approach for the use of GC-TOF MS for the identification and Confirmation of organic pollutants in environmental and biological samples.

T. Portolés, E. Pitarch, F. J. López, O. J. Pozo, J. V. Sancho, F. Hernández.

Comunicació pòster.

Study of different atmospheric pressure interfaces for the determination of acrylamide in water by LC-MS/MS at sub-ppb levels.

J. V. Sancho, J. M. Marin, O. J. Pozo, E. Pitarch, F. J. López, F. Hernández.

Comunicació pòster.

2nd International Workshop on Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for Screening and Trace Level Quantitation in Environmental and Food Samples.

Barcelona, 18-19 de setembre de 2006.

Potential of LC-QTOF MS in pesticide residues analysis of food samples

S. Grimalt, O. J. Pozo, J. V. Sancho, F. Hernández.

Comunicació oral.

Determination of antibiotics in water samples by liquid chromatography coupled to electrospray ionization-Tandem Mass Spectrometry.

C. Guerrero, O. J. Pozo, M. Ibañez, J. V. Sancho, E. Pitarch, F. J. Hernández

Comunicació pòster.

Multi-Residue Determination of Pesticide Residues in Fruits by Ultra-Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry.

M. Barreda, O. J. Pozo, J. V. Sancho, F. Hernández, J. L. Lliberia, M. A. Cortés, B.

Bagó

Comunicació oral.

III Reunión de la Sociedad Española de Espectrometría de Masas. Oviedo, 26-29 de setembre de 2006.

Confirmación de la identidad de contaminantes orgánicos en muestras ambientales mediante técnicas LC-Tandem MS.

J. V. Sancho, O. J. Pozo, F. Hernández, M. Ibañez, W. Niessen

Comunicació oral.

Screening rápido de pesticidas en aguas por SPME-GC-TOFMS

T. Portolés, E. Pitarch, F. J. López, F. Hernández

Comunicació pòster.

Potencial de LC-MS en el análisis (cuantificación, confirmación y elucidación) de residuos de plaguicidas y productos de transformación en aguas.

M. Ibañez, J. V. Sancho, O. J. Pozo, F. Hernández.

Comunicació pòster.

Optimización del caudal de gas de nebulización para el uso de gradientes de metanol en micro-HPLC-ICPMS.

A. F. Roig-Navarro, A. Castillo, O. Pozo
Comunicació pòster.

Uso de fases móviles mixtas nitrato/fosfato para la determinación multielemental de especies de As, Se y Cr(VI) mediante micro-HPLC-ICPMS.

A. F. Roig-Navarro, A. Castillo, O. Pozo
Comunicació pòster.

European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry. Taormina (Itàlia), 18-23 de febrer de 2007

Peak efficiency comparison of Micromist-100 and HEN-100 micronebulisers on As, Se and Cr speciation by μ HPLC-ICPMS. Effect of pH and phosphate on the separation.

A. F. Roig-Navarro, A. Castillo Tirado, O. Pozo
Comunicació pòster.

I Workshop of the Spanish Society of Mass Spectrometry. Granada, 15 d'octubre de 2007.

UPLC-QTOFMS for rapid screening of organic contaminants in environmental and food samples.

J. V. Sancho, M. Ibañez, S. Grimalt, S. Guerrero, F. Hernández
Comunicació oral.

Application of UPLC-MS/MS for multi-class análisis of pesticide residues in water.

J. M. Marín, E. Gracia, F. Hernández, J.V. Sancho
Comunicació pòster.

Quantification and confirmation of polybrominated diphenyl ethers in human breast adipose tissues by gas chromatography hyphenated to triple quadrupole mass spectrometry.

C. M. Medina, E. Pitarch, T. Portolés, F. J. López, F. Hernández
Comunicació pòster.

VII Scientific Meeting of the Spanish Society of Chromatography and related techniques. Granada, 16-19 d'octubre de 2007.

SPME and GC-TOF MS: an attractive combination for screening of organic contaminants in water.

T. Portolés, E. Pitarch, F. López, F. Hernández
Comunicació oral.

Study of different approaches of sample introduction in GC-MS analysis for the determination of aromas.

E. Serrano, J. Beltrán, F. Hernández
Comunicació pòster.

LC-MS/MS determination of multiclass marine toxins in molluscs.

M. Ibáñez, E. Beltrán, R. Serrano, J. V. Sancho, F. Hernández
Comunicació pòster.

3.2.7. Estades d'investigadors

(A) Estades en el IUPA d'investigadors d'altres centres

1. Dr. Mike Thurman, Dra. Inmaculada Ferrer, Universitat d'Almeria, Espanya. 1 setmana, 2006.
2. Cristina Bustos López, professora assistent de la Universitat Nacional de Bogotà, Colòmbia. 2 mesos, 2007.
3. Dr. Ahai C. Lua, director del Centre d'Anàlisi de Drogues d'Abús, Universitat Tzu Chi (Hualien), Taiwan. 15 dies, 2007.
4. Silvia Puebla, cap del Laboratori de Residus de Plaguicides, SENASA, Buenos Aires, Argentina. 15 dies, 2007.
5. Wim van Thuyne, Doping Control Laboratory, Universitat de Gant, Bèlgica. 15 dies.
6. Wilson O. Pozo Guerrero, professor de la Universitat de Guayaquil, Equador. 2 mesos, 2007

(B) Estadets d'investigadors del IUPA en altres centres.

1. Dr. Oscar J. Pozo, Doping Control Laboratory, Universitat de Gant, Bèlgica. 2 anys, 2007-08.
2. Tania Portolés, Institute of Chemical Technology, Praga, República Txeca, 3 mesos, 2006.
4. Cecília Medina, Agència de Salut Pública de Barcelona, Espanya. 2 setmanes, 2007.



4 Docència

4.1. DOCÈNCIA REGLADA

Els professors membres del IUPA imparteixen docència en diferents titulacions de l'UJI. A continuació es relacionen les assignatures impartides en les distintes titulacions i els crèdits per assignatura per a cada professor en el curs 2006/07.

Període docent 2006/07

Llicenciatura en Químiques:

Introducció al Laboratori Químic.

Elena Pitarch Arquimbau. 6 crèdits.

Tècniques Analítiques de Separació.

Francisco López Benet. 6 crèdits.

Tècniques Analítiques Avançades.

Antoni Francesc Roig i Navarro. 4,5 crèdits.

Química Analítica I.

Juan Vicente Sancho Llopis. 9 crèdits.

Félix Hernández Hernández. 6,5 crèdits.

María Ibáñez Martínez. 2,5 crèdits.

Química Analítica II.

Joaquim Beltran Arandes. 4,5 crèdits.

Química Analítica del Medi Ambient.

Elena Pitarch Arquimbau. 4,5 crèdits.

Química Analítica Avançada.

Antoni Francesc Roig i Navarro. 4,5 crèdits.

Laboratori Avançat en Química II.

Roque Serrano Gallego. 4 crèdits.

María Ibáñez Martínez. 4 crèdits.

Laboratori Avançat en Química III.

Tania Portolés Nicolau. 6 crèdits.

Antoni Francesc Roig i Navarro. 3 crèdits.

Anàlisi d'Aliments.

Juan Vicente Sancho Llopis. 4,5 crèdits.

Informàtica Aplicada a la Química.

Roque Serrano Gallego. 4,5 crèdits.

Control de Qualitat i Gestió del Laboratori d'Anàlisi.

Roque Serrano Gallego. 4,5 crèdits.

Laboratori Químic I.

Roque Serrano Gallego. 4,5 crèdits.

Prospecció, Gestió i Explotació de Recursos Hídrics.

José Ramón Jiménez Salas. 3,5 crèdits.

Ignacio Morell Evangelista. 1 crèdit.

Hidrogeoquímica.

Ignacio Morell Evangelista. 4,5 crèdits.

Recursos Hídrics.

Ignacio Morell Evangelista. 6,5 crèdits.

Enginyeria Tècnica Agrícola:

Fonaments Químics de l'Enginyeria.

Elena Pitarch Arquimbau. 6 crèdits.

Enginyeria Industrial:

Fonaments Químics de l'Enginyeria.

Joaquín Beltran Arandes. 7,5 crèdits.

Ampliació de Química.

Francisco López Benet. 5 crèdits.

Programa de doctorat «Química, Física i Ciències Aplicades»:

L'espectrometria de masses en l'anàlisi cromatogràfica. 3 crèdits.

Joaquín Beltrán Arandes, Francisco López Benet, Juan V. Sancho Llopis.

Tècniques cromatogràfiques avançades. 3 crèdits.

Joaquín Beltrán Arandes, Francisco López Benet, Juan V. Sancho Llopis.

Anàlisi de traces de metalls en mostres mediambientals. 3 crèdits.

Antoni F. Roig Navarro.

Processos fisicoquímics en mitjans porosos naturals. 3 crèdits.

Ignacio Morell Evangelista.

4.2. DOCÈNCIA NO REGLADA

“Mètodes analítics basats en cromatografia i espectrometria de masses aplicats a laboratoris de Salut Pública”.

Taller de formació especialitzada per al personal tècnic de laboratori de l'Agència de Salut Pública de Barcelona. Generalitat de Catalunya. 15 de novembre del 2007.

J. V. Sancho, T. Portolés, M. Ibáñez, J. Beltrán, C. Medina.

“Aplicació de tècniques avançades en espectrometria de masses en laboratoris de Salut Pública”.

Taller de formació especialitzada per al personal tècnic de laboratori de l'Agència de Salut Pública de Barcelona. Generalitat de Catalunya. 20 de desembre del 2007.
J. V. Sancho, T. Portolés, M. Ibáñez, J. Beltrán.

“Principis teòrics i aspectes pràctics de LC-MS en l'anàlisi de contaminants orgànics”.

Curs de formació especialitzada per al personal tècnic del laboratori de Salut Pública de València. Generalitat Valenciana. 18-20 de juny de 2007.
J. V. Sancho.

“Anàlisi de residus de plaguicides. Aplicacions de LC-MS en aquest camp”.

Curs de formació especialitzada per al personal tècnic del laboratori de Salut Pública de València. Generalitat Valenciana. 21-23 de novembre de 2007.
F. Hernández, M. Ibáñez.

Màster en Tècniques Cromatogràfiques Aplicades (interuniversitari). 60 crèdits ECTS. Organitzat per la Universitat Jaume I, Universitat Rovira i Virgili i Universitat de Girona, Castelló de la Plana, setembre 2007- juny de 2008.

Director: Joaquim Beltrán Arandes.

Personal docent del IUPA:

Mòdul GC-MS: F. López i J. Beltrán

Mòdul Qualitat: J. Beltrán i C. Hidalgo

Mòdul Aplicacions: F. Hernández i A. Roig

Mòdul LC-MS: J. V. Sancho

Mòdul Pràctiques: E. Pitarch i R. Serrano

“Contaminació d'aigües i sòls per plaguicides”.

Curs de Producció Integrada de Conreus. Federació de Cooperatives Agràries de la Comunitat Valenciana (FECOAV). València, 2007. F. Hernández.

“La demanda d'aigua per als camps de golf”

Curs *L'aigua i el medi ambient: problemes i solucions*. Universitat d'Almeria, Almeria, 13 de març del 2006.

I. Morell Evangelista.

“Els aqüífers costaners i la seua caracterització”

Curs d'Estiu de la Universitat d'Almeria, Huércal Overa, 24 de juliol de 2006.

I. Morell Evangelista.

“L'aigua i els camps de golf”

Curs d'Estiu de la Universitat d'Almeria, Huércal Overa, 27 de juliol de 2006.

I. Morell Evangelista.

4.3. PONÈNCIES I CONFERÈNCIES

Developing strategies for pesticide residue screening in food and water

F. Hernández

Ponència invitada

Food Safety Colloquium, International Workshop on Residual Analysis, Institute of Chemical Technology Prague-Waters, Praga

Novembre de 2006

Actividades del Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas de la Universitat Jaume I

F. Hernández

Jornada sobre l'Autorització de Productes Fitosanitaris en la Unió Europea.

Castelló de la Plana

Maig 2007

Los plaguicidas en las aguas subterráneas

F. Hernández

Ponència invitada

Jornades sobre la Directiva 1006/118/CE relativa a la protecció de les aigües subterrànies contra la contaminació i el deterioramen. Agència Catalana de l'Aigua, Barcelona.

Octubre de 2007

La demanda del agua en los campos de golf

Ignacio Morell Evangelista

IV Cicle de Conferències Medi Ambient i Empresa

Fundació Universitat-Empresa-UJI

Juny 2006

El agua en Castellón

Ignacio Morell Evangelista

Cicle de conferències de l'Ajuntament de Sant Joan de Moró, Castelló
Setembre de 2006

Problemática del agua y desertificación

Ignacio Morell Evangelista

Jornades Territori Valencià i Sostenibilitat

Escola Valenciana Societat Sostenible, Castelló

Novembre de 2006

La demanda del agua en los campos de golf

Ignacio Morell Evangelista

IV Jornades Internacionals de Golf i Medi Ambient, Almeria

Març 2007

Las rutas del agua

Cicle Aigua i Salut, Marina d'Or, Castelló

Octubre 2007

4.4. ORGANITZACIÓ DE JORNADES

Autorització de productes fitosanitaris en la Unió Europea. Castelló de la Plana, 17 de maig del 2007. Organitzat per l'Institut Universitari de Plaguicides i Aigües de la Universitat Jaume I. Director: Félix Hernández.

Nombre d'assistents: 80.

Conferencians:

Sr. José Ramón Martínez-Cano, Ministeri d'Agricultura, Pesca i Alimentació. Autorització de productes fitosanitaris. Registre europeu.

Dr. José M. García Baudín, Institut Nacional d'Investigacions Agràries. Avaluació de productes fitosanitaris en l'àmbit de la Unió Europea.

Dr. José Luis Alonso Prados. Institut Nacional d'Investigacions Agràries. Establiment de límits màxims de residus en la Unió Europea.

Dr. Félix Hernández Hernández. Institut Universitari de Plaguicides i Aigües. Activitats del laboratori d'anàlisi de residus de plaguicides de la Universitat Jaume I.

Taula redona:

Alejandra Puig, Ministeri de Medi Ambient.

Ramón Coscollá, Conselleria d'Agricultura, Pesca i Alimentació, Generalitat Valenciana.

Miguel Vela, Federació Espanyola d'Associacions de Productors Exportadors de Fruites, Hortalisses, Flores i Plantes vives (FEPEX).

Carlos Palomar, Associació Empresarial per a la Protecció de les Plantes (AEPLA).

Antonio de Luna, Dow AgroSciences Iberica, S.A.

6a Jornada del Grup de Treball d'Assajos de Camp de la Societat Espanyola de Garantia de Qualitat en Investigació. Castelló de la Plana, 29 i 30 de novembre de 2007. Coordinada per Carmen Hidalgo del Laboratori d'Anàlisi de Residus de Plaguicides, Universitat Jaume I.

5

Premis i distincions

Potencial de LC-MS en el análisis (cuantificación, confirmación y elucidación) de residuos de plaguicidas y productos de transformación en aguas.

M. Ibáñez, J. V. Sancho, O. J. Pozo, F. Hernández.

Premi al millor pòster de la sessió mediambiental en la III Reunió de la Societat Espanyola d'Espectrometria de Masses. Oviedo, 26-29 de setembre de 2006.

Recarga artificial de acuíferos con aguas residuales urbanas regeneradas.

Ignacio Morell Evangelista

Premi de la fundació Dávalos Fletcher a la Investigació. Juliol de 2006

6 Patents

Método para la destoxificación y depuración de contaminantes orgánicos en moluscos bivalvos y su aplicación.

Inventors (p.o. de firma): Samuel Peña Llopis, Juan B. Peña, Roque Serrano

Nre. de sol·licitud: P200600493 País de prioritat: Espanya

Data de prioritat: 2007

Entitat titular: CSIC (75 %) / UJI (25 %)

Països als quals s'ha estès:-

Empresa/es que l'estan explotant:-

7 Pressupost del IUPA en 2006 i 2007

Font de finançament	2006	2007
Universitat Jaume I (pressupost ordinari)	6.120,00€	6.242,40€
Universitat Jaume I (pressupost d'investigació)	5.369,08€	5.953,92€
Projectes d'investigació	259.566,82€	81.530,12€
Contractes amb empreses	122.961,40€	112.543,20€
Convenis amb administracions públiques	171.999,00€	294.782,00€
TOTAL	566.016,30€	501.051,64€