

**ANÀLISI QUANTITATIVA DE 12  
PLAGUICIDES EN CABELL**

“Estimo la ciència, i em dol que espanti a tants o que creguin que elegir la ciència significa que no pots elegir també la compassió o les arts o emocionar-te davant la naturalesa. La ciència no té com objectiu curar-nos del misteri, sinó reinventar-lo i revigoritzar-lo”

ROBERT SAPOLSKY

*Why Zebras Don't Get Ulcers*

# ÍNDIX DE CONTINGUTS

1. INTRODUCCIÓ .....	1
2. OBJECTIUS.....	2
3. METODOLOGIA .....	3
4. PART TEÒRICA .....	4
4.1. EL CABELL .....	6
4.1.1. Què és el cabell? .....	6
4.1.2. Estructura del cabell .....	9
4.1.3. Química del cabell .....	11
4.1.4. Fases de creixement del cabell .....	14
4.1.5. El cabell com a matriu biològica per a l'anàlisi de tòxics .....	16
4.2. ELS PLAGUICIDES .....	17
4.2.1. Què són els plaguicides?.....	17
4.2.2. Història dels plaguicides .....	18
4.2.3. Classificació dels plaguicides .....	20
4.2.4. Propietats d'un compost químic per al seu ús com a plaguicida ..	21
4.2.5. Característiques dels plaguicides elegits.....	21
4.2.6. Toxicitat dels plaguicides.....	30
4.3. TÈCNiques D'ANÀLISIS.....	32
4.4. TRACTAMENT DE DADES .....	38
5. PART PRÀCTICA .....	40
5.1. MATERIAL DE LABORATORI .....	40
5.1.1. Patrons i Dissolvents .....	40
5.1.2. Equipament i petit utilatge.....	40
5.2. MÈTODES .....	41
5.2.1. Recollida de mostres .....	41
5.2.2. Preparació de les mostres per l'extracció de plaguicides .....	41

5.2.3.	Extracció de plaguicides de les mostres.....	42
5.2.4.	Preparació dels patrons d'anàlisi.....	44
5.2.5.	Anàlisi de les mostres per UPLC-MS/MS.....	44
5.3.	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	47
5.3.1.	Optimització dels mètodes.....	47
5.3.2.	Anàlisi de les mostres de cabell.....	48
5.3.3.	Tractament de dades.....	53
6.	CONCLUSIONS.....	58
7.	BIBLIOGRAFIA I WEBGRAFIA.....	59
5.1.	WEBGRAFIA.....	59
5.2.	ARTÍCLES.....	60
8.	ANNEXOS.....	61
8.1.	ANNEX I: Model d'enquesta.....	61
8.2.	ANNEX II: Corbes patró dels plaguicides.....	62
8.3.	ANNEX III: Taula pel tractament de dades.....	66
8.4.	ANNEX IV: Llegenda d'abreviacions.....	68

## INDEX DE FIGURES

Figura 1. Producció agrícola en tones (t) i superfície cultivada (ha) en les 4 províncies de Catalunya l'any 2016. FONT: IDESCAT .....	4
Figura 2: Anatomia del cabell.....	9
Figura 3. Estructura del cabell i el cuir cabellut .....	10
Figura 4. Disposició dels ponts d'hidrogen, dels disulfurs i dels enllaços salins	11
Figura 5. Disposició dels ponts disulfur en les hèlix- $\alpha$ .....	12
Figura 6. Cicle del cabell. (A)Fase anàgena (B)Fase catàgena (C)Fase telògena. FONT:Insituto Médico Dermatológico.....	15
Figura 7. Estructura de l'aclonifen. Font web Sigma-Aldrich .....	22
Figura 8. Estructura del clorpirifos. Font web Sigma-Aldrich.....	22
Figura 9. Estructura del clortoluron. Font web Sigma-Aldrich.....	23
Figura 10. Estructura de la deltametrina. Font web Sigma-Aldrich.....	24
Figura 11. Estructura de l'epoxiconazol. Font web Sigma-Aldrich.....	25
Figura 12. Estructura de l'etridiazol. Font web Sigma-Aldrich .....	25
Figura 13. Estructura del fenoxicarb. Font web Sigma-Aldrich.....	26
Figura 14. Estructura de l'imidacloprid. Font web Sigma-Aldrich .....	27
Figura 15. Estructura del metazaclor. Font web Sigma-Aldrich.....	27
Figura 16. Estructura del pirimicarb. Font web Sigma-Aldrich.....	28
Figura 17. Estructura del tebuconazol. Font web Sigma-Aldrich.....	29
Figura 18. Estructura del Tiacloprid. Font web Sigma-Aldrich.....	29
Figura 19. Lligants més comuns en la fase estacionària tipus inversa.....	35
Figura 20. Detector d'espectrometria de masses tipus triple quadripol. (A) Font d'ionització; (B) Analitzador tipus triple quadripol. (C) Detector tipus tub fotomultiplicador. ....	37

Figura 21. Sistema d'agitació dels tubs a 2500rpm. ....	41
Figura 22. Procediment de assecatge de les mostres de cabell. ....	42
Figura 23. Pesatge de les mostres previ a l'extracció de plaguicides. ....	42
Figura 24. Centrifuga d'Eppendorfs.....	43
Figura 25. Evaporament de nitrogen. ....	43
Figura 26. Ultrasons emprat en la fase d'extracció.....	44
Figura 27. Cromatograf UPLC aoblat a un detector de masses tipus triple quadripol model Xevo TQS. ....	45
Figura 28. Cromatograma d'un patró i una mostra real. ....	47
Figura 29. Classificació segons el sexe dels individus donants. ....	51
Figura 30. Classificació segons l'àmbit de residència dels individus donants. .	51
Figura 31. Classificació segons l'edat dels individus donants. ....	52
Figura 32. Loadings dels tres primers components principals (PC1, PC2 i PC3). .....	54
Figura 33. Scores del PC1 vs PC2, en funció del sexe (a), ofici (b), lloc de residència (c) i edat (d).....	55
Figura 34. Scores del PC1 vs PC3, en funció del sexe (a), ofici (b), lloc de residència(c) i edat (d.).....	56

## ÍNDIX DE TAULES

Taula 1. Detectors emprats en cromatografia líquida. ....	36
Taula 2. Gradient de fase mòbil. ....	45
Taula 3. MRMs optimitzats de cada plaguicida analitzats. ....	46
Taula 4. Resultats obtinguts de les mostres de cabell (pg/mg de cabell). ....	49
Taula 5. Percentatge d'ocurrència de cada plaguicida i el seu valor més alt. ..	50
Taula 6. Dades extretes de les enquestes. ....	66

## ÍNDIX D'ESQUEMES

Esquema 1. Tipus de cabell segons estructura, emulsions epicutànies i resistència .....	7
Esquema 2. Classificació dels plaguicides. FONT: EPA .....	20
Esquema 3. Parts d'un UHPLC. ....	33
Esquema 4. Tipus de cromatografia líquida segons el mecanisme de separació. ....	34

# 1. INTRODUCCIÓ

A l'hora de pensar en quin treball de recerca podia escollir, vaig guiar-me per diferents pautes. Primer de tot, vaig buscar els temes que impliquessin una recerca de laboratori, i que per tant, estiguessin dins del Departament de Ciències Naturals. Posteriorment, vaig estar cavil·lant durant uns dies quin era, d'entre els que podia fer, el que més m'interessava per treballar-hi durant tot el curs.

Finalment vaig decidir que el meu treball de recerca consistiria en determinar el contingut d'alguns plaguicides en cabells per tal de conèixer l'exposició d'un grup divers de població del Segrià (diferents edats, professions, hàbits,...) a aquestes substàncies.

Una de les principals motivacions que em van impulsar a elegir aquest tema va ser l'interès que tinc en conèixer les repercussions dels contaminants ambientals en la salut humana. Cal dir però que es fan necessàries tècniques d'anàlisi fiables per conèixer els nivells d'exposició a aquests tòxics i l'acumulació dels mateixos en el nostre organisme.

També trobo motivador realitzar la part experimental en un laboratori d'anàlisi. Fins ara, he realitzat diverses pràctiques a l'institut però aquest treball em permetrà fer els meus experiments en un laboratori d'anàlisi de la Universitat i conèixer diferents tècniques de preparació de les mostres i d'anàlisi dels extractes. Això em suposarà un repte, ja que m'aproparà a la química experimental.

Les expectatives que tinc fan referència a conèixer de primera mà com funciona la recerca en aquest camp, per tal de conèixer si en un futur vull dedicar-me a la investigació, que és el que, ara per ara, més m'agrada.



## 2. OBJECTIUS

L'objectiu general d'aquest treball és estudiar la presència de diferents plaguicides en mostres de cabell de persones exposades a aquestes substàncies químiques, ja sigui per ingestió, per inhalació, per contacte dèrmic o també per combinació de diferents mètodes d'exposició per tal de conèixer si hi ha una relació directa entre la exposició i el grau de contaminació en els diferents individus. Aquest objectiu s'ha concretat mitjançant l'establiment d'uns objectius més concrets:

1. Adaptar la metodologia d'anàlisi a la instrumentació i instal·lacions disponibles tant pel que fa al processat de les mostres com al mètode d'extracció i anàlisi dels plaguicides.
2. Aplicar la metodologia analítica adaptada a l'estudi de la presència dels plaguicides seleccionats en cabell humà.
3. Relacionar els nivells de plaguicides trobats amb els diferents paràmetres i hàbits de les persones estudiades amb la finalitat de trobar si hi ha algun factor determinant en el seu grau de contaminació.

### 3. METODOLOGIA

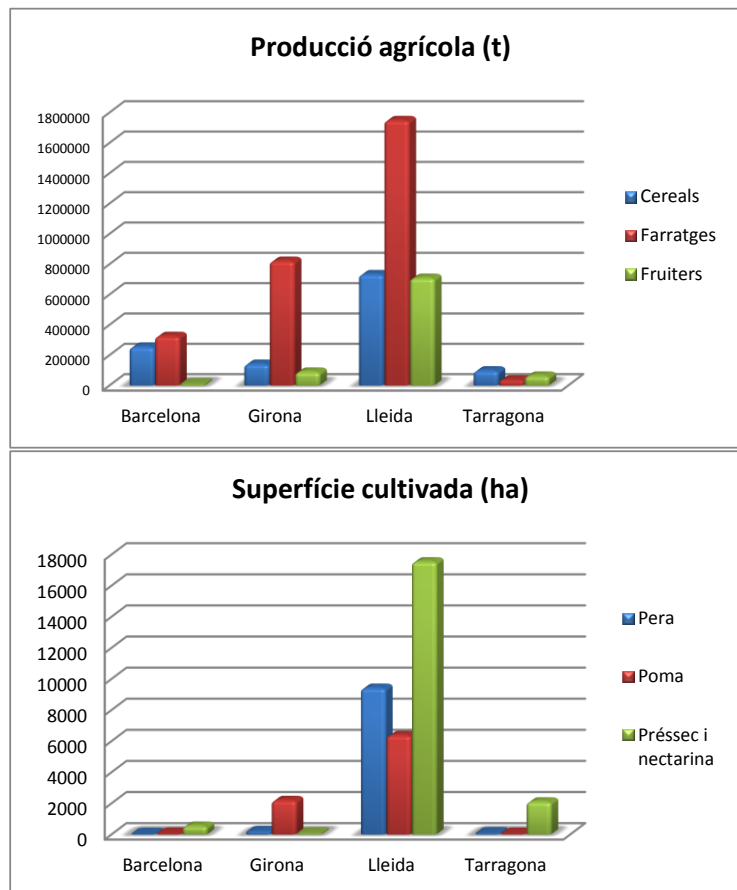
Per aconseguir dur a terme aquest treball, es recullen mostres de cabells a persones de diferents edats, oficis i poblacions. En el moment de la recollida de les mostres es realitza una enquesta dissenyada prèviament per tal de conèixer els hàbits de les persones objecte d'estudi i així poder extreure'n conclusions.

L'anàlisi de cabells té diverses fases:

- Primerament, es neteja la capa exterior del cabell (cutícula) amb aigua, per assegurar que els plaguicides que trobem són deguts a l'absorció a l'organisme i no provenen d'una contaminació exterior.
- El següent pas és assecar aquest cabell temperatura ambient durant una nit.
- Un cop fet això, es tallen els 2 cm més propers a l'arrel en trossets de 2 mm aproximadament.
- Es pesen 100 mg de cada mostra en un tub Eppendorf i es polvoritza la mostra en un molí de boles.
- S'extreuen els plaguicides amb acetonitril en un bany ultrasons i amb l'ajuda d'una centrífuga es separa el dissolvent de la mostra.
- Es filtra l'extracte.
- S'analitza l'extracte per cromatografia líquida acoblada a espectrometria de masses.
- S'obtenen els resultats mitjançant calibratge per patró extern.
- Es fa un tractament estadístics de les dades obtingudes en les entrevistes i dels resultats analítics per veure si hi ha grups de població més exposats.
- Finalment, s'extreuen conclusions.

## 4. PART TEÒRICA

A Catalunya hi ha diferents zones de gran importància agrícola, entre les quals destaca el pla de Lleida amb gran part de la superfície rústica destinada a cultius fructícoles, on predominen els cultius del préssec, la pera i la poma (figura 1).



**Figura 1.** Producció agrícola en tones (t) i superfície cultivada (ha) en les 4 províncies de Catalunya l'any 2016. FONT: IDESCAT

Són diversos els sistemes de control de plagues entre els que destaca el control integrat de plagues en el que es poden utilitzar plaguicides permesos en combinació amb altres sistemes de control biològic. Els tres grups més importants de plaguicides emprats en agricultura són els fungicides per les plagues de fongs, els herbicides per les de males herbes i els insecticides per les d'insectes, encara n'hi ha d'altres que s'empren en menor quantitat (acaricides, repel·lents d'aus, rodenticides, etc.).

Els factors que influeixen més en l'afectació sobre la salut com a conseqüència de l'exposició a plaguicides són, per una banda, la toxicitat pròpia de cada matèria activa i per una altra banda, el grau d'exposició a aquesta. Cal destacar que els treballadors agrícoles són el grup de població més exposat per estar en contacte directe amb els formulats concentrats, seguits dels habitants de les zones agrícoles i en última instància la resta de població.

L'exposició als plaguicides pot ser per via dèrmica, per inhalació i/o per ingestió. En l'acció d'aquests productes sobre el nostre organisme, podríem diferenciar els efectes locals, produïts sobre la part del cos directament exposada (com una cremada), o els efectes sistèmics, que es manifesten en determinats òrgans després de l'absorció. També es poden diferenciar entre efectes aguts (exposició a una dosi alta, en un període de temps curt) o efectes crònics (exposició a una dosi baixa, però durant un període llarg de temps).

Els mecanismes d'acció dels plaguicides dins dels organismes presenten grans diferències entre sí. Per aquest motiu és molt difícil establir generalitats sobre la toxicitat d'aquests compostos. Si bé és important tenir eines per avaluar-ne l'exposició que permetin correlacionar-ho amb els efectes tòxics.

Quan l'organisme es troba exposat als plaguicides, aquestes substàncies es distribueixen pel cos normalment per via sanguínia, i són eliminades per l'orina, la suor, les ungles i els cabells. Depèn de l'objectiu de l'estudi científic és més adient utilitzar un tipus de mostra o un altre. Si el que es pretén és determinar l'exposició quan es té un efecte agut, la sang, l'orina i la saliva són les mostres idònies ja que són fàcils d'obtenir i donen una idea del que acaba d'absorbir el cos. En canvi, si el que es vol és estudiar l'exposició d'una persona a un plaguicida durant un període llarg de temps, és més interessant utilitzar els cabells o les ungles, perquè s'hi acumulen les substàncies absorbides.

## 4.1. EL CABELL

Tots els éssers humans naixem amb cabell. Aquest, i sobretot algun pèl especialitzat, és un indicador del desenvolupament sexual de l'individu (creixement de la barba i del borriçol corporal). El cabell i el pèl del cos ens manté aïllats de les baixes temperatures evitant pèrdues de calor corporal. Per altra part el pèl del nas, orelles i al voltant dels ulls ens protegeix aquestes àrees sensibles contra la pols i altres partícules que les podrien danyar.

És per això que és important conèixer l'anatomia i l'estructura del cabell, ja que d'aquesta manera sabrem com hem de cuidar-lo i tractar-lo perquè es mantingui sa i en un perfecte estat.

### 4.1.1. Què és el cabell?

Els cabells són filaments cilíndrics, llargs i flexibles que cobreixen el cuir cabellut<sup>1</sup>. Cal diferenciar el concepte pèl, que creix en la majoria de parts del cos; i el concepte cabell, que es refereix al pèl que cobreix el cuir cabellut.

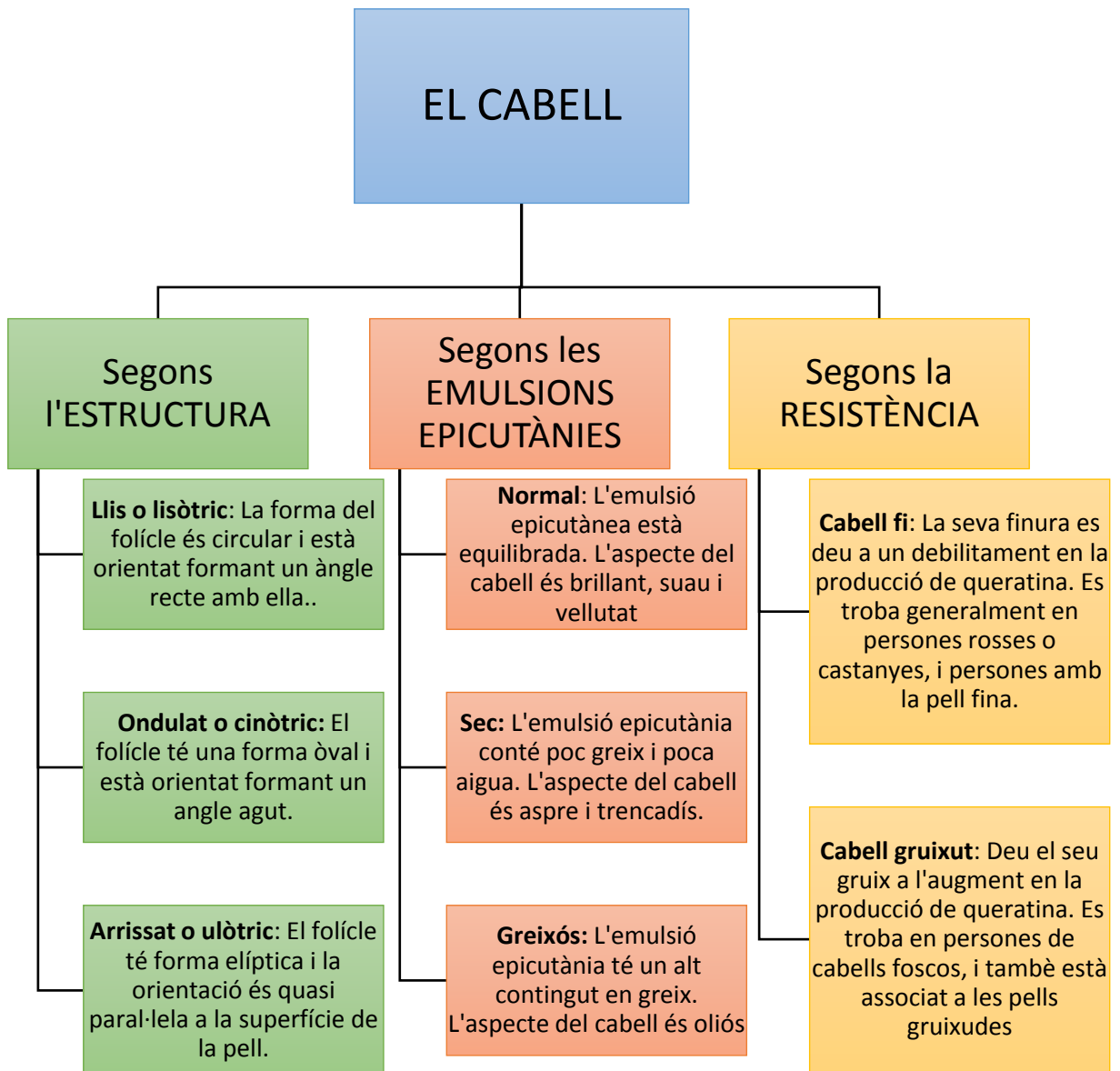
El cabell d'una persona pot proporcionar molta informació sobre la salut, la nutrició que segueix o l'edat que té, però també ens pot donar informació sobre l'exposició de l'individu a substàncies tòxiques com drogues, alcohol, micotoxines o plaguicides entre d'altres. Un dels avantatges del cabell és la gran estabilitat de les diferents substàncies dins la seva estructura (matriu de queratina) cosa que permet obtenir-ne informació sobre períodes de temps propers i llunyans i la seva datació amb la limitació de la longitud del cabell estudiat.

---

<sup>1</sup> **Cuir cabellut:** Pell que envolta el crani humà. *L'Enciclopèdia.cat. Barcelona.*

#### 4.1.1.2. Classificació del cabell

En l'esquema següent es classifiquen els cabells en funció de tres importants paràmetres físics:



Esquema 1. Tipus de cabell segons estructura, emulsions epicutànies i resistència

#### 4.1.1.3. Propietats del cabell

- **Porositat:** Es defineix la porositat com la capacitat que té el cabell d'absorbir líquids, aspecte que s'ha de tenir molt en compte a l'hora d'aplicar un producte químic. Quan s'absorbeix l'aigua, la fibra capil·lar s'infla entre un 15% o 20% en diàmetre i 0.5% o 1% de longitud, per això quan el cabell està moll sembla lleugerament més llarg que quan no ho està.
- **Resistència:** Es defineix com la capacitat de suportar tracció<sup>2</sup>. Les cèl·lules cuticulars es troben unides entre sí al còrtex mitjançant una substància química complexa que actua com si fos ciment. La resistència del cabell pot veure's alterada per l'acció de determinats agents químics com passa en el cas dels cabells decolorats.

La gran quantitat de sofre (5%) i l'estructura compacta de la queratina impedeixen que el cabell entri en estat de putrefacció, sigui resistent a microorganismes i a canvis de pH, a menys que la fibra capil·lar es sotmeti a solucions àcides o alcalines extremes.

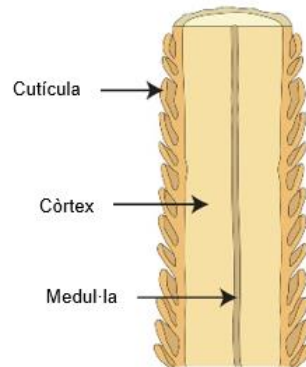
- **Plasticitat:** És la propietat per la qual es pot donar diferents formes al cabell sense que aquest torni immediatament a la seva forma original. Quan el mullem, es trenquen els ponts d'hidrogen i es més fàcil adaptar-lo a la forma desitjada.
- **Elasticitat:** Està considerada una de les propietats més importants del cabell, ja que gràcies a aquesta, pot variar la seva forma, longitud i diàmetre quan una força s'hi aplica, tornant a la forma original quan aquesta cedeix. L'elasticitat està relacionada amb la unió entre les molècules de queratina, veient-se afectada per alguns factors com la humitat, la temperatura, la radiació ultraviolada i algunes substàncies químiques.
- **Propietats elèctriques:** Aquesta propietat es produeix per fricció. El cabell sec presenta una alta resistència elèctrica, això significa que no es un bon conductor d'electricitat. Per això, quan es pentina acumula càrregues electrostàtiques i els cabells es repel·leixen entre sí.

---

<sup>2</sup> **Tracció:** Nom donat a les dues forces, una de les quals pot ésser la reacció de l'altra, que, aplicades axialment a un cos, tendeixen a allargar-lo. FONT: L'Enciclopèdia.cat. Barcelona.

### 4.1.2. Estructura del cabell

El tall del cabell, que es projecta des de l'epidermis, consta de tres parts: la cutícula, el còrtex i la medul·la.



**Figura 2:** Anatomia del cabell

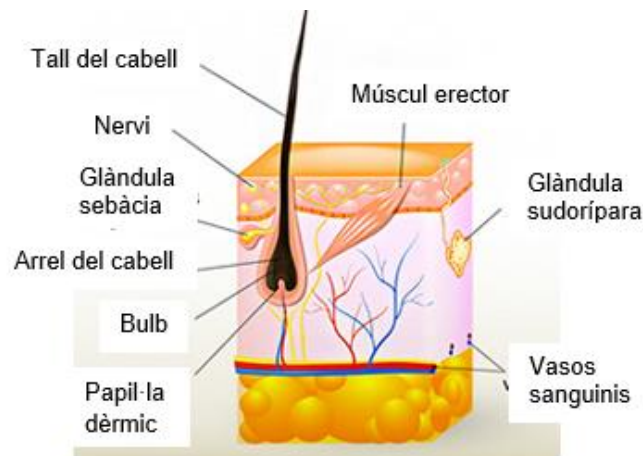
La cutícula és la capa externa del cabell format per 5-7 capes de cèl·lules planes que es solapen entre sí, formant unes escames (Figura 2). Aquestes cèl·lules són les encarregades d'evitar que l'estructura interna sofreixi danys i ajuden a controlar el contingut d'aigua de la fibra capil·lar. Les cèl·lules de la capa de la cutícula apunten cap a l'extrem terminal i quan el cabell s'exposa a certs compostos químics (com l'amoníac), aquesta capa queda modificada, permetent l'entrada d'aquests compostos dins el còrtex, debilitant el cabell.

La capa intermèdia del cabell s'anomena còrtex, les cèl·lules allargades del qual formen estructures fibroses que proporcionen al cabell totes les propietats mecàniques que té.

L'estructura més interna és la medul·la, composta per cèl·lules queratinitzades rodones.

Sota l'epidermis s'hi troben un conjunt d'estructures que treballen en el creixement del cabell. L'arrel es troba dins la cavitat longitudinal de la epidermis anomenada fol·licle pilós i està formada per cèl·lules vives.





**Figura 3.** Estructura del cabell i el cuir cabellut

El fol·licle pilós és el generador de les cèl·lules mare que fan créixer el cabell, i és una de les parts més dinàmiques i actives de l'organisme. A aquest fol·licle hi desemboca la glàndula sebàcia, el seu de la qual s'utilitza com a lubricant del cabell, ja que forma una pel·lícula que cobreix la superfície de la cutícula per evitar la pèrdua de humitat interna i per donar brillantor al cabell.

El bulb, localitzat a la base del fol·licle, és d'on es regenera el cabell. És la part inferior i més voluminosa del fol·licle. Està format per un conjunt de cèl·lules situades al voltant de la papil·la dèrmica que formaran la queratina del cabell (queratinòcits).

Per la part externa del bulb hi ha la papil·la dèrmica, rica en vasos sanguinis i terminacions nervioses, que aporta els nutrients necessaris per la formació del cabell. En aquesta part es determina l'amplada del cabell: si és petita, el cabell serà fi, i si és ample, el cabell serà més gruixut; la mida de la papil·la ve determinada genèticament.

El múscul erector, es conegut per produir la "pell de gallina". Aquesta fibra muscular llisa es dirigeix des de la capa més externa de la epidermis fins sota de la glàndula sebàcia. Els canvis en les temperatures i el sentiment tant d'emoció com de por, causen una contracció de la fibra muscular, fent que el pèl s'aixequi. En el cabell també passa, però al pesar més, no s'aixeca. Aquest fet dura pocs segons.

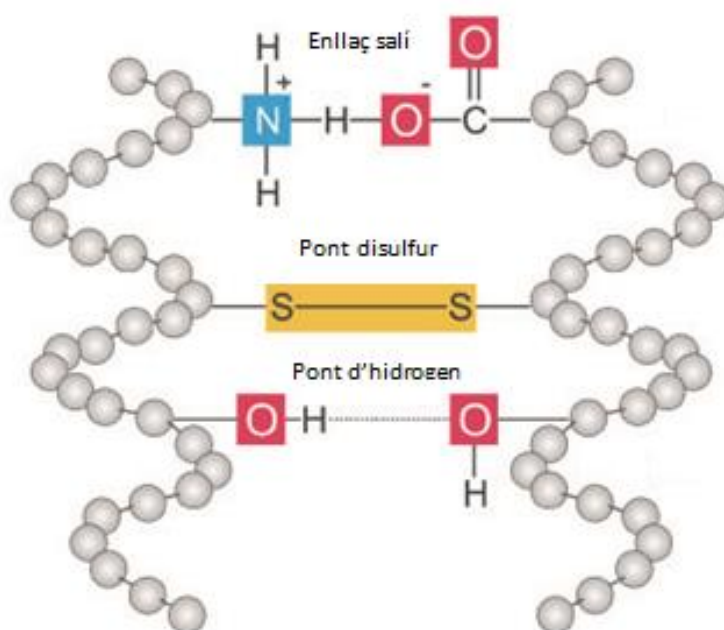
### 4.1.3. Química del cabell

El cabell està compost, aproximadament, per un 90% de proteïna. El 10% restant pertany als lípids, aigua, sals minerals i oligoelements.

Els principals elements presents en el cabell són el carboni (45%), l'oxigen (28%), el nitrogen (15%), l'hidrogen (6.7%) i el sofre (5.3%). Tot i això també es troben, en molt baixa quantitat, els oligoelements. Cal recordar que els percentatges de cada un d'aquests varien en funció de l'individu.

#### 4.1.3.1. Proteïnes

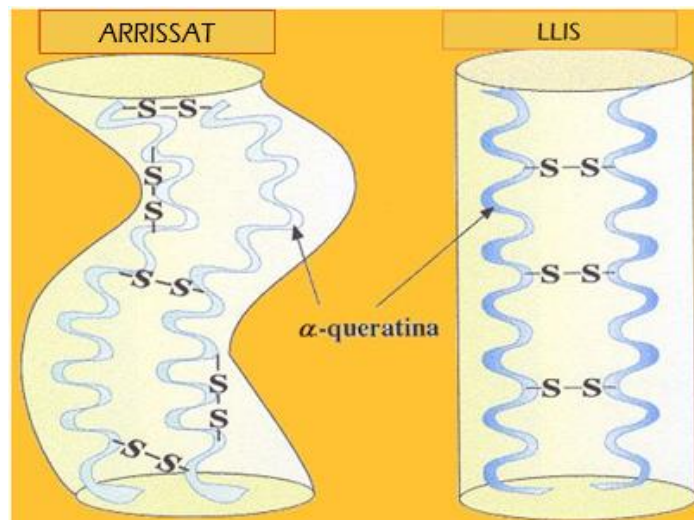
La proteïna principal del cabell és la queratina<sup>3</sup>, que és insoluble en aigua i responsable de les propietats de duresa i flexibilitat del cabell. És present en totes les capes del cabell (cutícula, còrtex i medul·la). Està formada per cadenes d'aminoàcids que s'enrotllen en una estructura helicoidal denominada hèlix- $\alpha$ , aquestes cadenes s'uneixen de dos en dos o de tres en tres formant una estructura denominada microfibra, que és la que forma el cabell. L'hèlix- $\alpha$  s'estabilitza gràcies a quatre tipus d'enllaços:



**Figura 4.** Disposició dels ponts d'hidrogen, dels disulfurs i dels enllaços salins

<sup>3</sup> **Queratina:** Proteïna d'alt pes molecular, rica en sofre, que constitueix la part fonamental de les capes més externes de la epidermis dels vertebrats i els seus derivats, com plomes, pèls, banyes, ungles, peülles, etc. FONT: RAE

- **Enllaç de pont d'hidrogen:** S'estableix intra i inter cadena de la molècula de queratina. Aquests enllaços són molt dèbils, trencant-se bona part d'ells, per exemple, quan el cabell entra en contacte amb l'aigua. Tot i això, després poden tornar a regenerar-se.
- **Enllaç salí:** Aquests enllaços, que són forts, uneixen transversalment les càrregues positives i negatives de les cadenes d'aminoàcids, per tant s'estableixen entre els grups àcids i bàsics dels residus laterals dels aminoàcids àcids (àcid aspàrtic i àcid glutàmic) i els bàsics (lisina, histidina i arginina).
- **Enllaç de pont disulfur:** Són enllaços covalents forts. S'estableix entre dos aminoàcids de cisteïna (Cys), essent aquest l'aminoàcid més abundant de la queratina. La cisteïna es caracteritza per tenir un grup tiol (-SH). Aquest grup és capaç de formar ponts disulfur (-S-S-) entre dues cisteïnes (de la mateixa o diferent cadena). En funció de la disposició d'aquests enllaços el cabell acaba sent llis o arriçat.



*Figura 5. Disposició dels ponts disulfur en les hèlix-α*

- **Enllaç peptídic:** Enllaç que uneix els aminoàcids que componen la queratina. Són enllaços covalents molt forts que resulten difícils d'alterar, més que els ponts disulfur. La ruptura d'aquest enllaç donaria lloc a la destrucció de la fibra.

#### 4.1.3.2. Lípids

Els lípids que componen el cabell són secretats per les glàndules sebàcies. Aquests lípids són els àcids grassos, les ceramides, el colesterol i el sulfat de colesterol. La quantitat de grassa que secretem al cabell és d'un o dos grams al dia. En temps de fred, aquestes quantitats poden disminuir.

#### 4.1.3.3. Aigua i sals minerals

Les molècules d'aigua (H<sub>2</sub>O) s'uneixen mitjançant ponts d'hidrògens a la fibra capil·lar. Les sals minerals són les encarregades d'aportar els oligoelements necessaris a la fibra capil·lar.

#### 4.1.3.4. Oligoelements

Són elements químics que es necessiten en petites quantitats en les cèl·lules dels éssers vius, com per exemple sodi (Na), potassi (K), calci (Ca), coure (Cu), zinc (Zn), sofre (S) i ferro (Fe), entre d'altres. Alguns d'aquests oligoelements varien en proporció quan existeix algun tipus d'alteració. Per exemple: Si el percentatge de sofre baixa per sota del valor normal, el cabell es torna trencadís.

#### 4.1.3.5. Pigments

Els pigments que donen color al cabell són les melanines<sup>4</sup>, que a més a més, protegeixen de les radiacions solars.

Les melanines es produeixen a partir dels melanòcits, cèl·lules especialitzades que es localitzen en el bulb. Aquestes cèl·lules, a la vegada, creen uns grànuls, que són els melanosomes i són transferits als queratinòcits veïns quan estan plens de pigment.

Hi ha tres tipus de melanina que pot ser trobada al còrtex en major quantitat, però els grànuls també estan presents a la medul·la del cabell:

- Eumelanina: produeix el color marró i negre, i és, normalment, el més abundant.
- Feomelanina: produeix el color ros.

---

<sup>4</sup> **Melanina:** Polímer d'estructura química complexa, que dona color a la pell, a la retina ocular, i al cabell. FONT: L'Enciclopèdia.cat. Barcelona.

- **Tricocrom:** Té un pes molecular molt baix i és molt menys abundant. Es troba solament en els cabells pèl-rojos.

El color natural del cabell es deriva de la relació de les melanines combinades amb la mida i el nombre de grànuls de pigment.

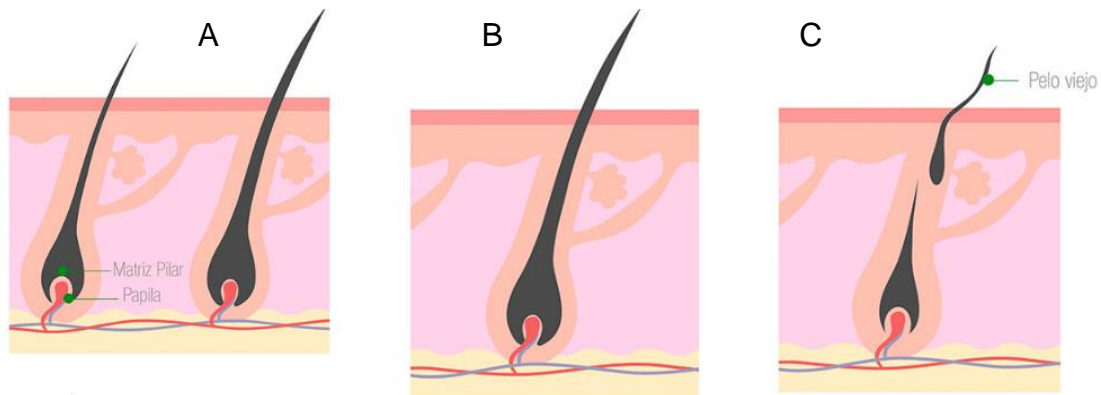
Quan, degut sobretot a l'envelliment, els melanòcits del bulb deixen de ser actius i el cabell perd color, i poc a poc es va tornant blanc, és quan apareixen les *canes*, que és un procés irreversible.

#### 4.1.4. Fases de creixement del cabell

El cabell creix aproximadament, de 1 a 3 cm per mes; el que serien uns 15 cm per any. El creixement es més accelerat entre l'adolescència i els trenta anys d'edat, i en les dones es més ràpid que en els homes. Un cabell no creix de manera continuada, sinó que té un creixement cíclic, amb fases de creixement que s'alternen amb fases de repòs.

- **Fase de creixement o anàgena:** El 85% del cabells es troben en aquesta fase, en la que el cabell creix 0,2-0,5 mm/dia. El calor accelera el creixement. Per aquest motiu, a l'estiu creix més ràpid, i en zones més càlides també. La durada d'aquesta fase és diferent segons on estigui el cabell en el cuir cabellut:
  - 3 anys en la zona frontal
  - 5 anys en la zona temporal
  - 7 anys en la zona occipital
- **Fase de repòs o catàgena:** Es tracta d'una fase de transició on el creixement s'atura. Posseeix una duració aproximada de tres setmanes. Només hi ha l'1% dels cabells en aquest punt del cicle.
- **Fase de caiguda o telògena:** En aquesta fase es produeix la caiguda del cabell. La seva duració es aproximadament de tres mesos, i s'hi troben, aproximadament, el 14% dels cabells. Un cop després del cuir cabellut, la matriu ja comença a generar un nou cabell. En un dia, es considera normal una caiguda de 100 cabells.

La caiguda es produeix quan el pèl es disposa a créixer novament des de l'arrel interna del fol·licle pilós, empenyent cap a fora el cabell anterior, produint la seva caiguda.



**Figura 6.** Cicle del cabell. (A) Fase anàgena (B) Fase catàgena (C) Fase telògena.  
FONT: Insitituto Médico Dermatológico.

Cada cabell té el seu cicle, de manera independent dels altres.

Aquest cicle es veu afectat per l'edat, els canvis hormonals, les dietes, el tractament amb medicaments, entre altres factors. En alguns casos, la quantitat de fol·licles pilosos que produeixen cabell disminueix de manera significativa, provocant el despreniment i caiguda del cabell. Això pot ser degut a causes diverses, entre elles el dèficit de nutrients necessaris:

- En les dones en edat fèrtil hi ha una pèrdua de ferro, que és un nutrient bàsic pel manteniment de la massa capil·lar.
- Un dèficit de zinc pot provocar una disminució de la massa capil·lar i augmentar la debilitat del cabell. S'ha de tenir present, però, un excés de zinc pot bloquejar l'absorció d'altres nutrients necessaris per a la salut capil·lar, com ara el coure, ferro, manganès i magnesi.
- Dins dels aminoàcids, la L-lisina és important en l'absorció del ferro i zinc, i pot incrementar bastant la massa capil·lar.
- Els aminoàcids ensofrats són necessaris per a la síntesi de queratina, i una baixa concentració es relaciona amb alopecia difusa<sup>5</sup>.
- La falta d'àcid fòlic també es relaciona amb alopecia.

<sup>5</sup> **Alopecia difusa:** És la pèrdua progressiva del cabell com a conseqüència d'un trastorn o una malaltia.

- La deficiència de vitamina C es veu clarament quan el cabell es torna sec i es trenca. A més, la vitamina C fa que hi hagi una millor biodisponibilitat i absorció dels aminoàcids ensofrats.

En un principi, quan es segueix una alimentació sana ja es cobreixen les necessitats de tots els nutrients implicats en el cicle capil·lar.

#### 4.1.5. El cabell com a matriu biològica per a l'anàlisi de tòxics

Fins a finals dels anys 80, l'anàlisi de drogues, fàrmacs i contaminants ambientals en l'organisme estava restringit a dues matrius biològiques fàcils d'obtenir, l'orina i el plasma. No obstant, en les darreres dècades, una millor comprensió dels mecanismes d'incorporació d'aquests compostos en altres matrius biològiques menys convencionals i els avenços en química analítica han fet possible la utilització d'aquestes matrius en el camp de la toxicologia. Les principals matrius no convencionals utilitzades són: el líquid amniòtic, la llet materna i el meconi, en toxicologia clínica; les ungles, l'humor vitri i la medulla òssia, en toxicologia postmortem i el fluid oral, el cabell i la suor en toxicologia en individus vius.

La utilització de cabell com a matriu d'anàlisi presenta alguns avantatges com és ara que la recollida de la mostra és senzilla i no invasiva. A més permet conèixer la història d'exposició de l'individu al tòxic analitzat de forma retrospectiva i a llarg termini, essent dades valuoses en els estudis toxicològics o d'exposició a tòxics.

## 4.2. ELS PLAGUICIDES

### 4.2.1. Què són els plaguicides?

Segons l'Organització Mundial de la Salut (OMS) els plaguicides són productes químics que s'utilitzen en agricultura per a protegir els cultius contra insectes, fongs, males herbes i altres plagues. A part d'utilitzar-se en agricultura, s'utilitzen per controlar vectors de malalties tropicals, com els mosquits, i així protegir la salut pública.

L'ús dels plaguicides és positiu per l'augment de les produccions agrícoles i per la millor conservació en les fases d'emmagatzematge i transport dels productes agrícoles fins a la indústria agroalimentària o el consumidor final.

Tot i que els plaguicides tenen nombrosos beneficis, la difusió a nivell mundial de quantitats cada cop més grans d'aquests compostos, ha creat diversos problemes que afecten al medi ambient i a la salut humana. I també poden afectar a l'equilibri ecològic entre els éssers vius, que es pot veure afectat pel mal ús dels plaguicides (aplicació fora de temps o dosis superiors a les necessàries) produint també, l'afectació a plagues benignes (depredadores de les plagues) i la contaminació de begudes i d'aliments.

Així doncs, abans que s'autoritzi l'ús d'un plaguicida s'han de fer estudis dels seus possibles efectes sobre la salut, de la seva persistència en el medi i també de la toxicitat dels seus productes de degradació a fi d'avaluar els riscos de la seva utilització.

Segons l'OMS els plaguicides poden produir en els éssers humans efectes aguts com al·lèrgies, dermatitis, etc. i també efectes crònics com diversos càncers, malalties immunològiques, neurotoxicitat i teratogènesi<sup>6</sup>. La OMS s'ha encarregat d'identificar els perills i d'avaluar els riscos de l'ús d'aquestes substàncies, i conjuntament amb la Organització de les Nacions Unides per a l'alimentació i l'agricultura (FAO) han tret una sèrie de directrius de recomanacions d'ús per a limitar els danys que provoquen, tant en humans com al medi ambient.

---

<sup>6</sup> **Teratogènesi:** Producció de deformitats o defectes físics en el fetus. FONT: L'Enciclopèdia.cat. Barcelona.



La Unió Europea (UE), a partir de les informacions de la OMS, ha legislat un límits màxims de residus (LMRs) pels aliments i begudes destinades a consum animal i humà. Això fa necessari disposar de tècniques analítiques que permetin detectar aquestes substàncies a nivells de residu inferiors als permesos per Llei.

#### 4.2.2. Història dels plaguicides

Des de l'inici mateix de l'agricultura, associat amb l'inici del sedentarisme dels humans, els cultius han patit l'atac de plagues que disminueixen la seva producció i qualitat.

Per a evitar o reduir els danys, des de fa mil·lennis s'han utilitzat substàncies que podrien considerar-se els precursors dels plaguicides, com el sofre, l'arsènic o les flors de piretre. Aquests productes pertanyen a l'era dels productes naturals.

Al segle XVI els xinesos van començar a emprar la nicotina extreta del tabac com insecticida i a Europa a principis del segle XIX s'utilitzaven cendres, brou bordelès, sofre, coure, compostos arsenicals, tabac molturat, cianur d'hidrogen, compostos de mercuri, zinc, fòsfor i plom entre d'altres per a la lluita contra insectes. Aquests serien els denominats insecticides de 1<sup>a</sup> generació que en general són molt tòxics, poc efectius contra les plagues i molt persistents en l'ambient (durant més de 50 anys).

Cal dir però que és en el segle XX quan hi ha un gran augment en la utilització dels plaguicides. Es comencen a sintetitzar compostos orgànics i, durant la Primera i la Segona Guerra Mundial, s'inicia també l'estudi teòric i pràctic dels denominats gasos de guerra. Apareixen els creosols, emprats com a plaguicides.

A la dècada dels 30-40 es sintetitzen plaguicides orgànics com el DDT (dicloro difenil tricloroetà) i anàlegs, insecticides organofosforats i herbicides auxínics.

Fins la dècada dels 70 hi ha un gran desenvolupament de indústria dels plaguicides apareixent gran quantitat de matèries actives i esdevenint un sector amb un gran poder econòmic que conserva actualment.

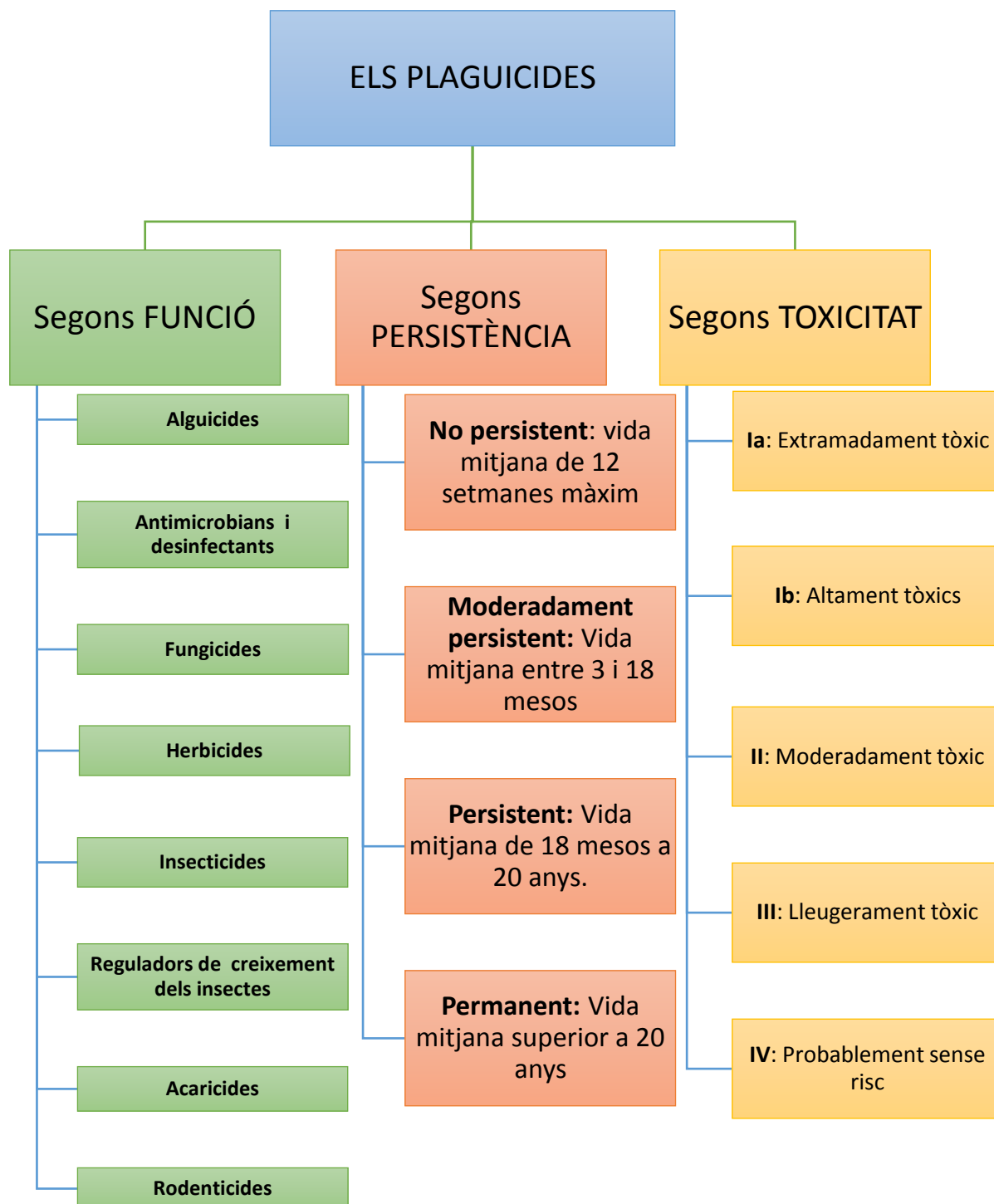
Però és a partir dels anys 70 quan es comencen a veure els efectes d'aquestes substàncies sobre el medi ambient i la salut humana i es prohibeixen alguns d'aquests plaguicides.

Un exemple clar és el cas de DDT, emprat abastament fins al moment, pel control de diverses plagues d'insectes i també pel seu control sobre el mosquit de la malària. A llarg termini els investigadors van poder observar que aquest compost s'acumulava a les parts greixoses dels organismes i que tenia una gran estabilitat perdurant en els mateixos i en el medi ambient durant dècades. En l'actualitat, està prohibit a gran part dels països excepte als de l'Àfrica subsahariana on encara s'utilitza per combatre el mosquit transmissor de la malària. A més, estudis mediambientals han demostrat que aquest compost i els seus derivats, que són semivolàtils, s'evaporen de les zones càlides de la Terra (per exemple, Àfrica) i condensen en les zones fredes (com països nòrdics i el Pòls Nord i Sud) on queden atrapats als glaciars. Actualment, amb el desgel d'algunes d'aquestes glaceres pel canvi climàtic, es troben afectacions per DDT en poblacions de pingüins, ossos polars, balenes beluga i foques.

A partir de la dècada dels 90 la recerca en el camp dels plaguicides es va encaminar cap a trobar famílies de productes químics que fossin més selectius de cada plaga, amb millor comportament ambiental i baixes toxicitats. Actualment la lluita integrada de plagues utilitza tota mena de tècniques de control de plagues (treballs agrícoles, bon drenatge del sòl, poda adequada, captures d'insectes,...) per disminuir el desenvolupament de les poblacions de les plagues i reduir l'ús dels plaguicides si bé encara el seu ús és elevat.

### 4.2.3. Classificació dels plaguicides

En la bibliografia es troben multitud de classificacions dels plaguicides, segons el mode d'acció, el sistema d'aplicació, el destí, etc. Però, a partir dels objectius d'aquest treball, es considera necessari mostrar la classificació segons els paràmetres que es troben en l'esquema 2.



Esquema 2. Classificació dels plaguicides. FONT: EPA

#### 4.2.4. Propietats d'un compost químic per al seu ús com a plaguicida

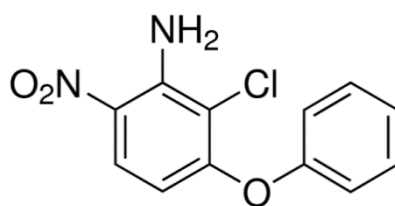
La legislació de la Unió Europea sobre productes químics i plaguicides està orientada a protegir la salut humana i el medi ambient i també a evitar barreres al comerç. El reglament REACH regula el registre, l'avaluació i l'autorització de les substàncies perilloses així com les restriccions que se'ls ha d'aplicar. Es poden destacar els següents requisits generals:

- Efectivitat elevada del plaguicida a dosis baixes.
- Selectivitat del plaguicida respecte la resta d'organismes de l'ecosistema. Ha d'actuar sobre la plaga produint el mínim perjudici sobre la resta de fauna i flora.
- Seguretat alta respecte humans i medi ambient. La seva toxicitat ha de ser el més baixa possible i ha de presentar un ampli marge de seguretat (baixa toxicitat en un ampli rang de dosificació).
- Estabilitat en les condicions d'ús per a ser efectiu sobre la plaga a tractar i després ser degradable donant lloc a compostos innocuos per la salut humana i el medi ambient. Cal evitar les matèries actives que s'acumulen en els organismes i el medi ambient ja que poden acabar produint toxicitats cròniques difícils de predir a curt termini.
- Econòmicament han de tenir un cost de producció i gestió competitiu respecte la seva efectivitat i innocuïtat.

#### 4.2.5. Característiques dels plaguicides elegits

##### 4.2.5.1. Aclonifen (ACL)

- Activitat: Herbicida de la família dels nitrofenil èters.
- Nom químic (IUPAC): 2-cloro-6-nitro-fenoxianilina
- N<sup>o</sup> CAS: 74070-46-5
- Fórmula:  $C_{12}H_9ClN_2O_3$
- Massa molecular:  $264.66 \text{ g mol}^{-1}$

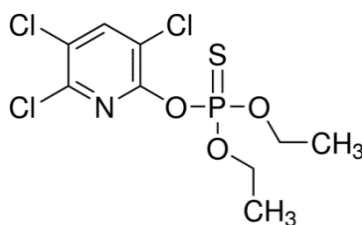


**Figura 7.** Estructura de l'aclonifen. Font web Sigma-Aldrich

- Mecanisme d'acció: És un herbicida que danya les membranes cel·lulars afectant la seva organització, permeabilitat i transport de ions. És un herbicida de contacte que necessita la llum per actuar, tot i això l'activitat d'aquest herbicida millora quan s'aplica a la foscor al permetre una millor distribució per la planta i activar-se en presència de llum.
- Usos: Tractament contra plantes dicotiledònies anuals i algunes gramínies en cultius d'all, api, ceba, xirivia, gira-sol, pèsol verds, herbes aromàtiques, lleguminoses de gra, patata i tabac.

#### 4.2.5.2. Clorpirifos (CPY)

- Activitat: insecticida i acaricida de la família dels compostos organotiofosfat.
- Nom químic (IUPAC): O,O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioat
- N° CAS: 2921-88-2
- Fórmula:  $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
- Massa molecular:  $350.59 \text{ g mol}^{-1}$



**Figura 8.** Estructura del clorpirifos. Font web Sigma-Aldrich

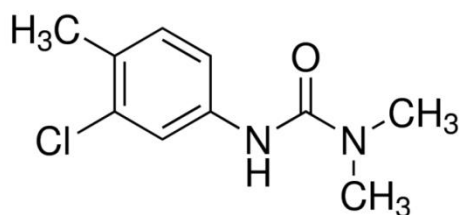
- Mecanisme d'acció: Insecticida no sistèmic amb activitat per ingestió, inhalació i contacte amb un elevat efecte de xoc. Actua inhibint l'acció de

l'acetilcolinesterasa<sup>7</sup> mitjançant la combinació del clorpirifos amb aquest enzim, fet que produeix que l'acetilcolina no s'alliberi en el lloc receptor i el missatge de l'impuls nerviós continuï passant entre les terminals nervioses de l'insecte. Com a conseqüència es produeix l'excessiva transmissió d'impulsos nerviosos, paràlisi i finalment la mort de l'insecte.

- Usos: El seu ús està permès en hortalisses, tot tipus de fruites, cereals i també en plantes ornamentals tant herbàcies com llenyoses.

#### 4.2.5.3. Clortoluron (CTO)

- Activitat: Herbicida de la família de les fenilurees.
- Nom químic (IUPAC): 3-(3-cloro-*p*-tolil)-1,1-dimetilurea
- N° CAS: 15545-48-9
- Fórmula: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O
- Massa molecular: 212.68 g mol<sup>-1</sup>



**Figura 9.** Estructura del clortoluron. Font web Sigma-Aldrich

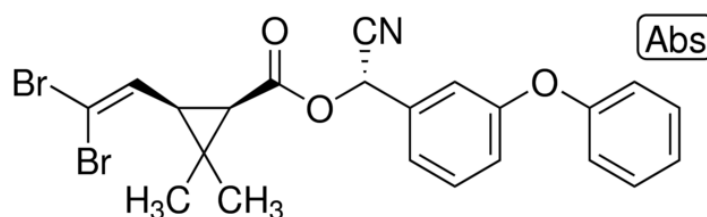
- Mecanisme d'acció: Inhibeixen el procés fotosintètic interferint en transport d'electrons. En general es produeix un canvi en la seqüència d'aminoàcids serina per glicina fet que comporta una destrucció per fotooxidació dels carotenoides i de la clorofil·la. Pot funcionar com herbicida aplicat al sòl que absorbeixen les plantes sensibles i també com herbicida de contacte aplicat directament a les fulles.
- Usos: Tractament contra plantes dicotiledònies anuals i algunes gramínies en cultius de blat i avena principalment.

---

<sup>7</sup> **Acetilcolinesterasa:** Enzim que es troba en la sang i la sinapsi neuronal.

#### 4.2.5.4. Deltametrina (DEL)

- Activitat: Insecticida i acaricida de la família dels èsters de piretroid.
- Nom químic (IUPAC): (S)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil (1R)-cis-3-(2,2-dibromovinil)-2,2-dimetilciclopropacarboxilat
- N<sup>o</sup> CAS: 52918-63-5
- Fórmula: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>
- Massa molecular: 505.20 g mol<sup>-1</sup>

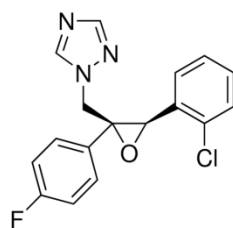


**Figura 10.** Estructura de la deltametrina. Font web Sigma-Aldrich

- Mecanisme d'acció: Insecticida no sistèmic d'acció ràpida que actua per contacte i ingestió. La seva acció és sobre el sistema nerviós dels insectes, interferint en els canals de sodi de la membrana nerviosa evitant la transferència de ions i la transmissió d'impulsos entre les cèl·lules nervioses i per tant, produint la paràlisi d'aquests.
- Usos: Tractament de la majoria de cultius de cereals, herbes aromàtiques, hortalisses i arbres fruiters. També emprat en zones urbanes i a nivell domèstic.

#### 4.2.5.5. Epoxiconazol (EPO)

- Activitat: Fungicida de la família dels conazols.
- Nom químic (IUPAC): (2RS,3SR)-1-[3-(2-clorofenil)-2,3-epoxi-2-(4-fluorofenil)propil]-1H-1,2,4-triazol
- N<sup>o</sup> CAS: 133855-98-8
- Fórmula: C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ClFN<sub>3</sub>O
- Massa molecular: 329.76 g mol<sup>-1</sup>

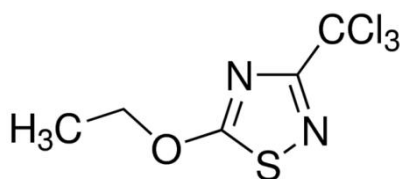


**Figura 11.** Estructura de l'epoxiconazol. Font web Sigma-Aldrich

- Mecanisme d'acció: Fungicida sistèmic i de contacte amb activitat preventiva, curativa i eradicant contra Ascomicets, Basidiomicets i Deuteromicets. Es transporta per la planta impedit el creixement dels tubs germinatius dels fongs produint la mort d'aquests sense que hagi format espores.
- Usos: Tractament contra les malalties fúngiques foliars i en l'emmagatzematge de remolatxa i cereals com civada, avena, blat, sègol i triticale.

#### 4.2.5.6. Etridiazol (ETR)

- Activitat: Fungicida de la família dels tiadiazols.
- Nom químic (IUPAC): etil 3-triclorometil-1,2,4-thiadiazol-5-il èter
- N° CAS: 2593-15-9
- Fórmula:  $C_5H_5Cl_3N_2OS$
- Massa molecular:  $247.53 \text{ g mol}^{-1}$



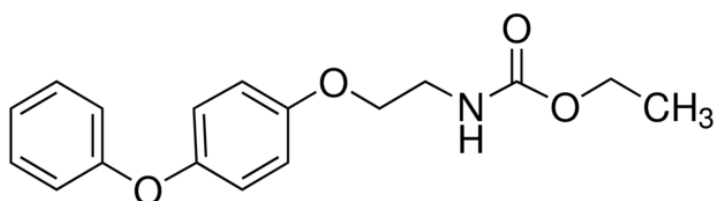
**Figura 12.** Estructura de l'etridiazol. Font web Sigma-Aldrich

- Mecanisme d'acció: Fungicida que afecta a la síntesi de lípids de membrana. Es creu que produeix la seva peroxidació evitant la proliferació fúngica.
- Usos: Tractament contra les malalties fúngiques del sòl en cultius d'hortalisses com tomàquet, pebrot, cogombre i meló.



#### 4.2.5.7. Fenoxicarb (FEN)

- Activitat: Insecticida de la família dels carbamats.
- Nom químic (IUPAC): [2-(4-fenoxifenoxi)etil]carbamat d'etil
- N° CAS: 72490-01-8
- Fórmula: C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>
- Massa molecular: 301.34 g mol<sup>-1</sup>

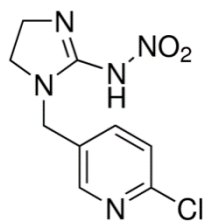


**Figura 13.** Estructura del fenoxicarb. Font web Sigma-Aldrich

- Mecanisme d'acció: Insecticida regulador del creixement, no neurotòxic, que actua per contacte i ingestió. Encara que no és sistèmic penetra ràpidament a l'interior dels teixits. És un mimètic de l'hormona juvenil dels insectes produint-ne el seu efecte i impeding la metamorfosi de l'insecte a l'estadi adult, interferint a la muda dels primers estadis larvaris. Té també efecte ovicida.
- Usos: Tractament contra diverses plagues en fruiters tant de llavor com de pinyol, en cítrics. Molt utilitzat també en olivera i vinya.

#### 4.2.5.8. Imidacloprid (IMI)

- Activitat: Insecticida de la família dels neonicotinoids tipus nitroguanidina i piridilmetilamina.
- Nom químic (IUPAC): (E)-1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-N-nitroimidazolidin-2-ilideneamina
- N° CAS: 138261-41-3
- Fórmula: C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>
- Massa molecular: 255.66 g mol<sup>-1</sup>

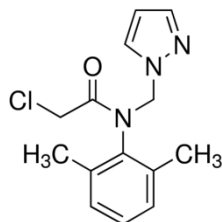


**Figura 14.** Estructura de l'imidacloprid. Font web Sigma-Aldrich

- Mecanisme d'acció: Insecticida sistèmic i també residual que actua per contacte i ingestió interrompent el sistema nerviós de l'insecte mitjançant l'estimulació dels receptors nicotínics de l'acetilcolina. Els insectes mostren ràpidament símptomes d'enverinament i paràlisi.
- Usos: El seu ús està permès en la majoria de fruiters de llavor i de pinyol, hortalisses i també s'aplica en zones forestals i en plantes ornamentals.

#### 4.2.5.9. Metazaclor (MET)

- Activitat: Herbicida de les famílies dels herbicides cloroacetanilida i pirazol.
- Nom químic (IUPAC): 2-clor-2',6'-dimetil-N-(1H-pirazol-1-ilmetil)acetanilida
- N° CAS: 67129-08-2
- Fórmula:  $C_{14}H_{16}ClN_3O$
- Massa molecular:  $277.75 \text{ g mol}^{-1}$



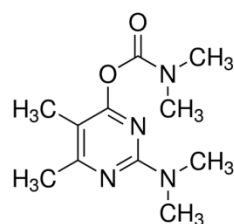
**Figura 15.** Estructura del metazaclor. Font web Sigma-Aldrich

- Mecanisme d'acció: Herbicida inhibidor de la divisió cel·lular, ja que afecta al metabolisme dels lípids, la síntesi de proteïnes i la formació de ceres de la cutícula. Afecta principalment al creixement de les arrels.

- Usos: Aplicat en preemergència o postemergència primerenca resulta efectiu per al control de males herbes dicotiledònies i gramínies i es pot utilitzar en cultius de col, col de Brussel·les, coliflor, bròquil, colza i cítrics.

#### 4.2.5.10. Pirimicarb (PRI)

- Activitat: Insecticida de la família dels carbamats.
- Nom químic (IUPAC): 2-dimetilamino-5,6-dimetilpirimidin-4-il dimetilcarbamat
- N° CAS: 23103-98-2
- Fórmula: C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>
- Massa molecular: 238.29 g mol<sup>-1</sup>



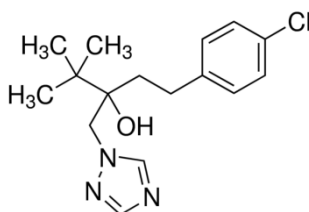
**Figura 16.** Estructura del pirimicarb. Font web Sigma-Aldrich

- Mecanisme d'acció: Carbamat amb activitat contra el pugó específica. Actua per contacte, ingestió i inhalació, i té un efecte de xoc ràpid. És sistèmic i poc residual. Interfereix en la transmissió dels impulsos nerviosos per inhibició de la colinesterasa.
- Usos: D'ús molt estès pel control de pugó en tot tipus d'hortalisses, fruites de pinyol i de llavor així com en plantes ornamentals tant herbàcies com llenyoses.

#### 4.2.5.11. Tebuconazol (TEB)

- Activitat: Fungicida de la família dels conazols.
- Nom químic (IUPAC): (RS)-1-p-clorofenil-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)pentan-3-ol
- N° CAS: 107534-96-3

- Fórmula:  $C_{16}H_{22}ClN_3O$
- Massa molecular:  $307.82 \text{ g mol}^{-1}$

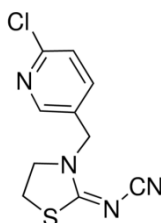


**Figura 17.** Estructura del tebuconazol. Font web Sigma-Aldrich

- Mecanisme d'acció: Fungicida sistèmic amb acció preventiva, curativa i eradicant que inhibeix la biosíntesi d'ergosterol produint un desequilibri en la permeabilitat de la membrana cel·lular i evitant el desenvolupament dels fongs patògens.
- Usos: El seu ús està permès en molts cereals, la majoria d'hortalisses i també en la producció de fruita com la poma, pera, raïm, préssec, nectarina, paraguaià, cirera, pruna, albercoc, etc.

#### 4.2.5.12. Tiacloprid (TIA)

- Activitat: Insecticida de la família dels neonicotinoids tipus piridilmetilamina i tiazolidina.
- Nom químic (IUPAC): (Z)-3-(6-cloro-3-piridilmetil)-1,3-tiazolidin-2-ilidencianamida
- N° CAS: 111988-49-9
- Fórmula:  $C_{10}H_9ClN_4S$
- Massa molecular:  $252.72 \text{ g mol}^{-1}$



**Figura 18.** Estructura del Tiacloprid. Font web Sigma-Aldrich

- Mecanisme d'acció: Insecticida sistèmic que actua tant per contacte com per ingestió interrompent el sistema nerviós de l'insecte mitjançant l'estimulació dels receptors nicotínics de l'acetilcolina. Controla insectes tant xucladors com mastegadors.
- Usos: El seu ús està permès en préssec, nectarina, paraguaià, albercoc, tomàquet, albergínia, cogombre, carabassó, meló, síndria i patata.

#### 4.2.6. Toxicitat dels plaguicides

Cal diferenciar els efectes que tenen els plaguicides en el medi ambient dels que produeixen sobre l'espècie humana. Donat els objectius d'aquest treball de recerca, en aquest apartat s'explicarà principalment la toxicitat en humans.

La principal font d'exposició de la població als plaguicides són els aliments, fet que ha obligat a establir una regulació del límit màxim de residus (LMR), que s'estableix a partir de la ingesta màxima diària sense risc apreciable per al consumidor tenint en compte la informació disponible en el moment de l'avaluació i també a partir dels límits de quantificació (LQ) de les tècniques analítiques disponibles. De fet, en els països europeus els residus de plaguicides en aliments comercialitzats estan subjectes a una estreta monitorització.

Pel que fa als tipus d'intoxicacions en humans es pot distingir entre:

- *Intoxicacions col·lectives*: Afecten a un grup més o menys gran de persones que coincideixen en l'espai/temps. Dins d'aquestes s'hi troben:
  - *Epidèmies* : Es tracta de l'afectació d'una part important de la població en un període de temps delimitat a partir d'una font d'intoxicació d'origen comú. Es poden donar de forma accidental en la població en general i també en l'àmbit professional.
  - *Catàstrofes col·lectives*: Tenen un caràcter gairebé instantani i solen ser fugues industrials produïdes en l'empresa de fabricació dels plaguicides.

- Intoxicacions individuals: Afecten a una persona exposada al plaguicida per diferents vies. Solen ser intoxicacions de tipus accidental i en destacaríem les següents:
  - *En el lloc de treball*: Treballadors de la indústria de síntesi i envasat de plaguicides, distribuïdors, treballadors agrícoles, etc.
  - *Per aliments contaminats*: Lot alimentari amb elevats continguts de plaguicides per sobre dels nivells màxims permesos per la legislació vigent.
  - *Envasos de plaguicides*: El seu abandonament o reutilització suposa un perill elevat d'intoxicació. La legislació regula com s'ha de netejar i on s'ha de dur per al seu tractament.
  - *Intoxicacions infantils*: Poden ser per consum directe del plaguicida així com pel seu ús com parasitocida en aplicació cutània.

La legislació de la Unió Europea (UE) planteja un esquema comú per a tots els països dels LMR en productes agrícoles destinats a alimentació humana i també a pinsos. Aquesta legislació s'aplica a 315 productes frescos i els mateixos productes després del processament. Cobreix els plaguicides permesos actualment i també els que es feien servir anteriorment dins i fora la UE (al voltant de 1100 matèries actives).

Quan no s'esmenta específicament el plaguicida, el valor de LMR que s'aplica és de 0.01 mg Kg<sup>-1</sup>. Aquests valors s'estableixen tenint en compte la seguretat de tots els grups de consumidors (nadons, nens i vegetarians).

L'Autoritat Europea de Seguretat Alimentària (EFSA) avalua la seguretat dels consumidors segons la toxicitat del plaguicida, els nivells màxims esperats en els aliments i les diferents dietes dels europeus.

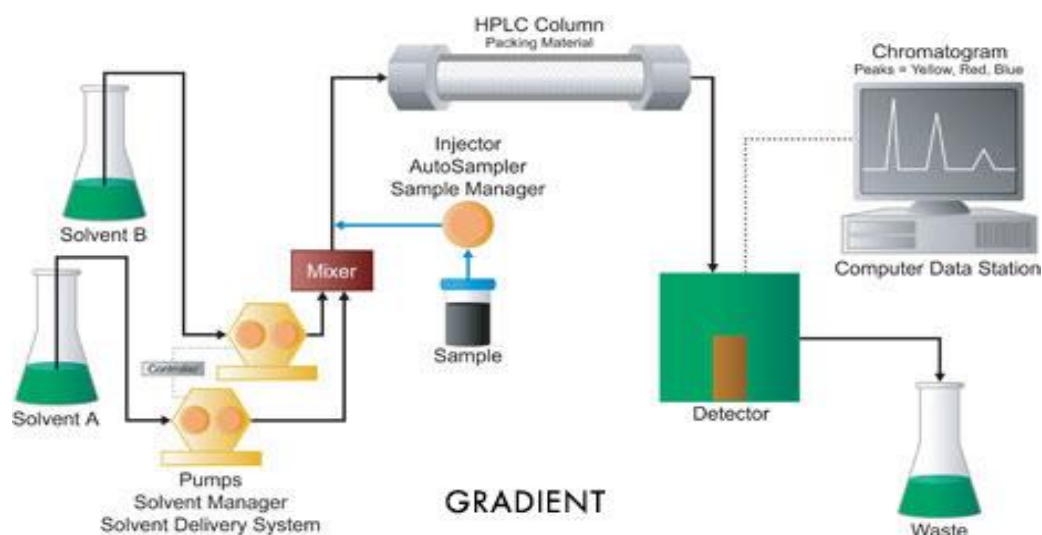
### 4.3. TÈCNiques D'ANÀLISI

L'anàlisi de plaguicides en matrius alimentàries o biològiques és una analítica que es duu a terme des de fa varies dècades. Cal dir que l'evolució de les tècniques d'anàlisi a sistemes més sensibles capaços de detectar i quantificar continguts d'aquestes substàncies més baixos ha permès que la legislació vagi evolucionant a uns LMRs més baixos. També són fonamentals les fases de mostreig i la extracció i purificació en funció de la matriu a analitzar.

Les principals tècniques analítiques utilitzades en l'anàlisi de plaguicides són la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-MS) i la cromatografia líquida acoblada a l'espectrometria de masses (LC-MS) que en l'última dècada ha evolucionat cap a la UHPLC-MS/MS (ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry) i és la que emprarem en aquest TDR.

La cromatografia líquida és un mètode físic de separació basat en la distribució dels components d'una mescla entre dues fases immiscibles, la fase mòbil és un líquid que flueix a través d'una columna que conté la fase estacionària. Amb l'objectiu d'augmentar l'eficàcia de les separacions, la mida de partícula de la fase estacionària ha anat disminuint fins a la mida de les micres, essent ja necessària la utilització d'elevades pressions per a que la fase mòbil pugui fluir a través de la fase estacionària. L'UHPLC és, avui en dia, una de les eines més potents en química analítica, permetent la separació, identificació (mitjançant acoblaments amb els detectors indicats) i quantificació de compostos presents en mostres i que es poden dissoldre en un líquid. Els principals camps d'aplicació són el biomèdic, farmacèutic, cosmètic, agroalimentari, mediambiental, forense i de la indústria química.

Un equip UHPLC constaria de les següents parts (veure representació en esquema 3):



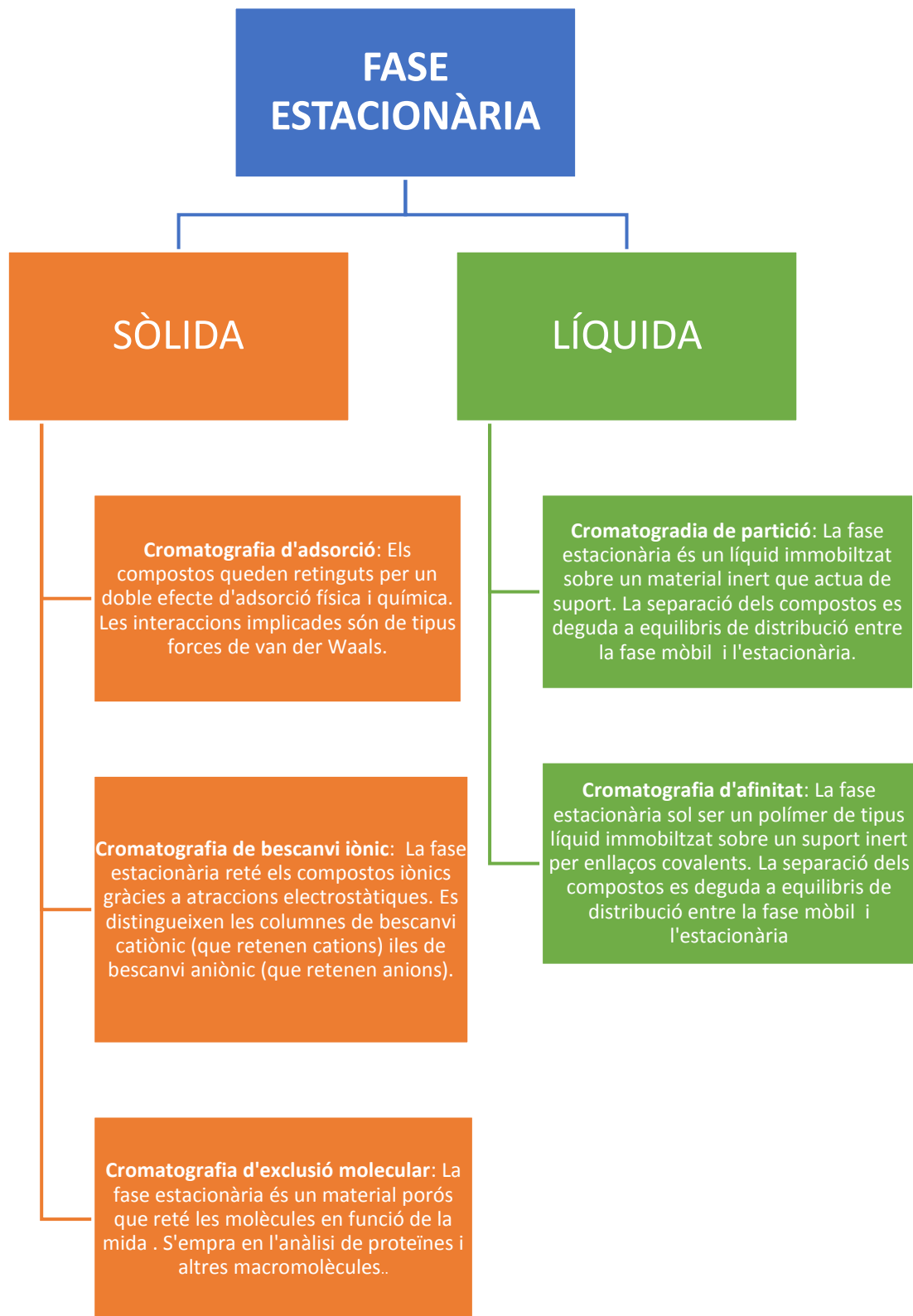
*Esquema 3. Parts d'un UHPLC.*

Actualment la major part dels equips de cromatografia líquida permeten fer mescles de líquids durant les anàlisis i modificar així la seva afinitat pels diferents components a separar.

- Reservoirs per als dissolvents emprats com a fase mòbil.
- Sistema desgasificador
- Cambra de mesclat
- Bomba
- Injector
- Columna cromatogràfica (normalment es fica a temperatura fixada entre 25 i 60°C)
- Detector
- Sistema d'enregistrament de les dades (PC)

Cal destacar també que existeixen diferents tipus de cromatografia segons la interacció que es dona entre els compostos a separar i la fase estacionària (veure esquema 4).

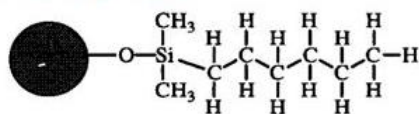




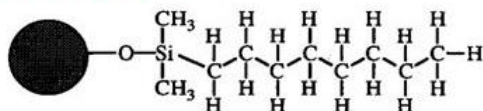
**Esquema 4.** Tipus de cromatografia líquida segons el mecanisme de separació.

Dins la cromatografia líquida, el tipus de fase estacionària més emprat és la fase inversa. En aquest cas el mecanisme de separació depèn de les interaccions hidrofòbiques entre les molècules dels compostos a separar en la fase mòbil i el lligant hidrofòbic immobilitzat en la fase estacionària. La fase més extensament emprada és la octadecil (C18) que és la que utilitzarem en aquest TDR. En la Figura 19 és mostren els principals lligants immobilitzats en les fases estacionàries tipus fase inversa.

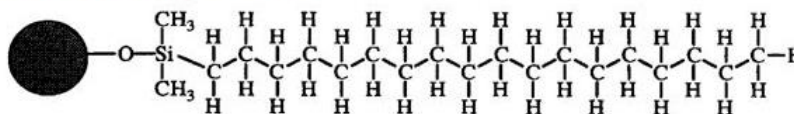
### Hexil, C6



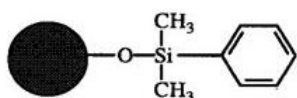
### Octil, C8



### Octadecil, C18



### fenil



**Figura 19.** Lligants més comuns en la fase estacionària tipus inversa.

Un cop separats els diferents compostos que tenim en les mostres, es necessari tenir un sistema de detecció per tal de poder registrar el senyal i extreure informació tant qualitativa (tipus de compost) com quantitativa (quantificació del contingut de cada compost). Els detectors utilitzats en cromatografia líquida es dissenyen per poder mesurar baixes concentracions dels compostos dissolts en la fase mòbil líquida. En la taula 1 es mostren els diferents tipus de detectors així com les seves característiques principals i la seva sensibilitat.

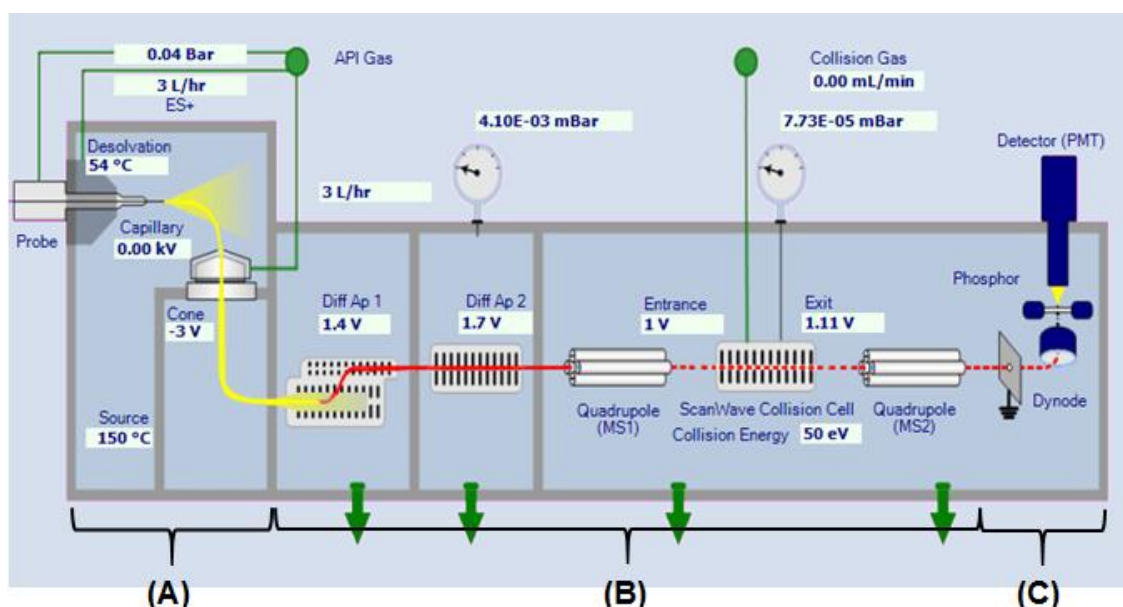
**Taula 1.** Detectores emprats en cromatografia líquida.

<b>Detector</b>	<b>Característiques</b>	<b>Sensibilitat</b>
<b>Ultravioleta/visible (UV/Vis i PDA)</b>	Específic de compostos cromòfors UV	nanogram
<b>Fluorescència (FD)</b>	Específic per compostos fluorescents	femtogram - picogram
<b>Índex de refracció (IR)</b>	Universal de compostos sense cromòfor separats amb un mètode isocràtic	nanogram - microgram
<b>Dispersió de llum (ELSD)</b>	Universal per compostos no volàtils o semivolàtils que permet gradients de fase mòbil	nanogram
<b>Electroquímic</b>	Específic per compostos electroactius	picogram
<b>Conductivitat</b>	Específics per ions	nanogram
<b>Espectrometria de masses</b>	Universal i específic alhora. Permet obtenir informació per identificar i també quantificar	femtogram - nanogram

En aquest TDR el detector emprat és un d'espectrometria de masses tipus triple quadripol que consta de la font de ionització a pressió atmosfèrica amb una sonda de ionització tipus electrospray (ESI), d'un analitzador tipus triple quadripol (QqQ) que permet seleccionar els ions corresponents a cada compost que es vol quantificar i d'un detector tipus tub fotomultiplicador (PMT) que permet enregistrar-ne el senyal. En la Figura 20 es veuen les parts d'aquest equip. Aquest detector té un gradient de buit creixent passant de pressió atmosfèrica a la zona de la font a pressions molt baixes a la zona de l'analitzador i també hi ha un gradient de voltatges decreixent des de la sonda ESI cap dins l'analitzador. Això fa que els ions generats a la sonda entrin directament cap a l'analitzador gràcies al gradient de buit i sobretot al de

voltatges, on en cada experiment podem seleccionar els ions d'interès en funció dels compostos que vulguem analitzar.

Així doncs aquest detector té els avantatges dels detectors universals, ja que en la zona de ionització la majoria de compostos orgànics guanyen o perden un protó quedant carregats positiva o negativament. Però també té els avantatges dels detectors específics ja que en la zona de l'analitzador podem descartar tots els ions que no són d'interès per l'analítica que es duu a terme i deixar passar cap al detector únicament els que corresponen als compostos que es volen analitzar. Això fa que el detector d'espectrometria de masses sigui el que proporciona generalment millors resultats en l'anàlisi de la majoria dels compostos orgànics tenint com a únic inconvenient el preu del mateix, que és entre 10 i 50 cops superior al dels altres detectors en funció del disseny de l'analitzador.



**Figura 20.** Detector d'espectrometria de masses tipus triple quadripol. (A) Font d'ionització; (B) Analitzador tipus triple quadripol. (C) Detector tipus tub fotomultiplificador.

## 4.4. TRACTAMENT DE DADES

Els estudis sovint porten a l'obtenció de conjunts de dades on les mostres estan definides per una sèrie de variables. La necessitat de tractar tota aquesta informació de forma conjunta implica l'ús d'eines d'anàlisi multivariant per a fer-ho de forma eficient. Una de les eines més utilitzades per a la descripció d'informació definida per moltes variables és l'anàlisi per components principals (PCA).

En qualsevol estudi es pot representar gràficament la informació numèrica d'una variable assignant un eix a aquesta variable i representant mitjançant punts les coordenades de cada mostra per aquella variable. Si enlloc d'una variable en representem dues, tenim un pla definit per dos eixos en el que les mostres vindran donades per punts definits per dues coordenades (una per a cada eix).

Tenint en compte que la informació que defineix una variable com a tal i que, per tant, la diferència d'una constant, ve donada per la dispersió dels valors que agafi aquesta variable, les variables més importants d'un conjunt de dades seran aquelles que tinguin més dispersió. Estadísticament, la dispersió d'una variable es pot calcular mitjançant paràmetres estadístics com la variància o la desviació estàndard.

Per tant, la variable més important d'un conjunt de dades serà aquella direcció (eix) que contingui la màxima informació de les nostres mostres, és a dir, la que vingui donada segons la màxima variància d'aquestes. Es pot calcular la «variable-més-important» de les nostres dades que anomenarem PC1 (primer component principal) i també determinar la quantitat d'informació que representa (variància). Si aquesta quantitat d'informació la considerem insuficient, calcularem la segona direcció de màxima variància obligant a que sigui perpendicular a la primera per evitar repetir informació entre eixos i l'anomenarem PC2 (segon component principal), i així successivament.

En aquest pla definit pels 2 eixos perpendiculars que acabem de definir podrem representar tant a les nostres mostres (diagrama de scores) calculant les coordenades que tindrien en aquests 2 eixos nous, com a les nostres variables

originals (diagrama de loadings), calculant els coeficients que ens passen dels eixos-variables vells als eixos-variables nous.

## 5. PART PRÀCTICA

### 5.1. MATERIAL DE LABORATORI

A continuació es descriu el material de laboratori utilitzat a la part experimental.

#### 5.1.1. Patrons i Dissolvents

Els patrons dels plaguicides aclonifen, clorpirifos, clortoluron, deltamethrin, epoxiconazol, etridiazol, fenoxicarb, imidacloprid, metazaclor, pirimicarb, tebuconazol, Tiacloprid de qualitat PESTANAL s'han obtingut de SIGMA-ALDRICH (Madrid, Espanya).

Els dissolvents utilitzats han set acetonitril, metanol, etanol adquirits a VIDRAFOC (Barcelona, Espanya) de la marca HONEYWELL. També s'ha utilitzat aigua Milli-Q provinent d'un equip de purificació d'aigua de tipus Synergy de MERCK-MILLIPORE.

#### 5.1.2. Equipament i petit utillatge

- Pipetes automàtiques RAININ model LTS (de les mides 2-20 $\mu$ L, 20-200 $\mu$ L, 100-1000 $\mu$ L i 500-5000 $\mu$ L).
- Agitador IKA vòrtex model Genius 3
- Centrifuga refrigerada HETTICH model MIKRO 200R.
- Equip de cromatografia líquida ultraràpida acoblada a espectrometria de masses tipus triple quadripol de la marca WATERS model Acquity UPLC-Xevo TQS.
- Màquina d'ultrasons BRANSON, model 3510.
- Capçal d'evaporació per corrent de nitrogen PIERCE, model Reacti-Vap.
- Balança METTLER TOLEDO model XP205.
- Vials de cromatografia de 1,8mL amb taps tallats.
- Eppendorfs de 2mL
- Tubs de vidre de 5mL amb tap roscat
- Petit material com puntes de pipeta automàtica, pipetes Pasteur de vidre,...
- Xeringues de plàstic amb rosca Luer-Lock.
- Filtres de mostra de 13mm de PTFE hidrofílic.
- Inserts de vidre de 200 $\mu$ L.

## 5.2. MÈTODES

### 5.2.1. Recollida de mostres

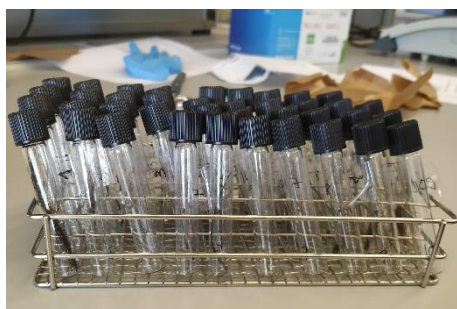
Les mostres han estat recollides de quaranta persones voluntàries del meu entorn. La recollida s'ha dut a terme entre finals de maig i principis de juliol.

De cada voluntari s'ha agafat un floc de cabell que s'ha tallat d'arran d'arrel i s'ha guardat en sobres de paper kraft anotant-hi el numero de mostra. Un cop recollit, s'ha dut a terme l'entrevista (adjuntada a l'annex I).

Les mostres s'han conservat a temperatura ambient fins al moment del seu processament.

### 5.2.2. Preparació de les mostres per l'extracció de plaguicides

Primerament s'han col·locat cada mostra de cabells en un tub de vidre de 5mL diferent, per a, un cop organitzades, afegir 5mL d'aigua MilliQ i procedir a fer el rentat amb l'agitador durant 10 minuts a 2500rpm. El que s'aconsegueix és netejar de partícules de pols i possible contaminació exterior amb els plaguicides que es pot trobar a la part externa de la cutícula del cabell i que podria ocasionar resultats erronis.



**Figura 21.** Sistema d'agitació dels tubs a 2500rpm.

Després del rentat, s'ha extret la màxima quantitat d'aigua possible dels tubs, intentat no endur-se cabells, amb pipetes Pasteur de vidre. I seguidament s'han tapat els tubs amb paper de plata, fent uns forats a la superfície i fixant-ho amb Parafilm per tal que els cabells s'assequin bé però sense que surtin fora del

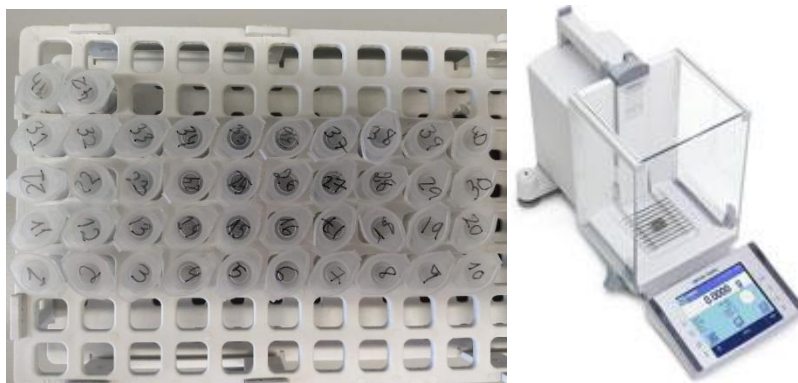


tub. S'han col·locat les mostres dins de l'estufa durant 2 hores a 60°C. Els tubs que encara tenen restes d'aigua després de l'estufa s'han deixat al bany de sorra a 60°C fins l'assecatge complet dels cabells.



**Figura 22.** Procediment de assecatge de les mostres de cabell.

Un cop estiguin tots els tubs secs, s'ha procedit a pesar cada mostra. S'han tret els cabells de cada tub de vidre i s'han tallat a trossos petits damunt d'un paper de plata. Això ha facilitat la inserció d'aquests dins dels tubs Eppendorf després de ser tarats. S'han anotat els pesos de totes les mostres per a posteriors càlculs.



**Figura 23.** Pesatge de les mostres previ a l'extracció de plaguicides.

### 5.2.3. Extracció de plaguicides de les mostres

Per extreure la màxima quantitat de plaguicides s'han fet dues extraccions.

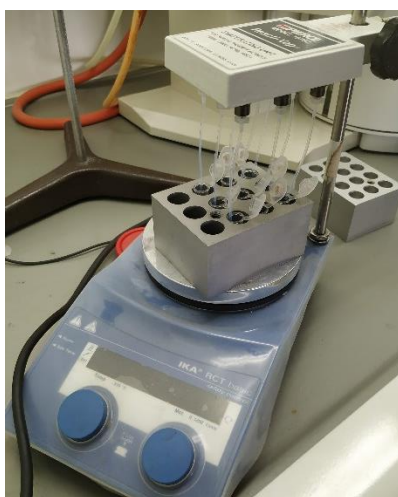
En la primera extracció s'ha afegit 1mL d'acetonitril en cada tub Eppendorf i es fiquen a l'agitador durant 10 minuts a 2500rpm. Seguidament es centrifuguen de 4 en 4 durant 5 minuts a 7500rpm.



**Figura 24.** Centrifuga d'Eppendorfs.

Un cop agitat i centrifugat cada tub es recupera l'extracte d'acetonitril sobre un Eppendorf net amb una pipeta Pasteur diferent per a cada mostra.

S'evaporen a sequedat els extractes d'acetonitril de cada mostra per tal de treure el dissolvent i procedir a es deixen a l'evaporació de nitrogen, per tal de assecar el dissolvent, mentre que tot el que hem extret del .cabell, queda allí.



**Figura 25.** Evaporament de nitrogen.

Seguidament es procedeix a fer la segona extracció, que és lleugerament diferent a la primera. Després de tornar a afegir 1mL d'acetonitril als tubs Eppendorfs que contenen les mostres, s'ha ficat a l'ultrasons durant 30 minuts. Després d'això el procediment segueix de la mateixa manera que a la primera extracció, agitant durant 10 minuts, recuperant l'extracte sobre l'Eppendorf corresponent i després evaporant-lo novament a sequedat sota corrent de nitrogen.



**Figura 26.** Ultrasons emprat en la fase d'extracció.

#### **5.2.4. Preparació dels patrons d'anàlisi**

A partir dels patrons d'anàlisi purs de qualitat PESTANAL es prepara una dissolució mare en metanol de cadascun d'ells per separat de 250  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , a partir de les quals es preparen unes dissolucions stock en metanol de cadascun d'ells per separat d'uns 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .

Es prepara una mescla patró que conté totes les matèries actives i que ens permet preparar la bateria de patrons d'anàlisi per determinar les corbes patró. En l'annex II es mostren les diferents corbes patró de cada plaguicida.

#### **5.2.5. Anàlisi de les mostres per UPLC-MS/MS**

Abans de ficar les mostres al cromatògraf UPLC-MS/MS, s'han redissolt totes les mostres amb metanol+aigua Milli Q (50+50) i s'han filtrat amb el filtre PTFE hidrofílic recuperant-ho en el vial de 1.8mL que conté l'insert de 200 $\mu\text{L}$  per a la posterior anàlisi cromatogràfica.



**Figura 27.** Cromatograf UPLC aoblat a un detector de masses tipus triple quadripol model Xevo TQS.

Per dur a terme la cromatografia s'utilitza una columna cromatogràfica CORTECS C18+ de 100×2.1mm de la marca Waters. Les condicions cromatogràfiques es detallen a continuació:

Fase mòbil A: Acetonitril/metanol 50+50 0.1%FA

Fase mòbil B: Aigua/metanol 98+2 0.1%FA

Flux d'anàlisi: 0.4 mL/min

Temperatura de columna: 35.0°C

Temperatura de l'injector: 4.00°C

Volum d'injecció: 5.00 µL

**Taula 2.** Gradient de fase mòbil.

Temps (min)	% Fase A	% Fase B
0.00	60.00	40.00
1.00	60.00	40.00
4.00	100.00	0.00
5.00	100.00	0.00
5.01	60.00	40.00
7.00	60.00	40.00

Les condicions de treball del detector de masses Xevo TQS han sigut:

Sonda: Electrospray (ESI) en polaritat positiva

Capil·lar: 3.20 kV

Conus: 30.00 V

Temperatura de la font: 150°C

Temperatura de desolvatació: 400°C

Flux de nitrogen: 1000 L/h

Les anàlisis es fan mitjançant experiments MRM (multiple reaction monitoring).

En la taula 2 es mostren els MRMs per cada plaguicida.

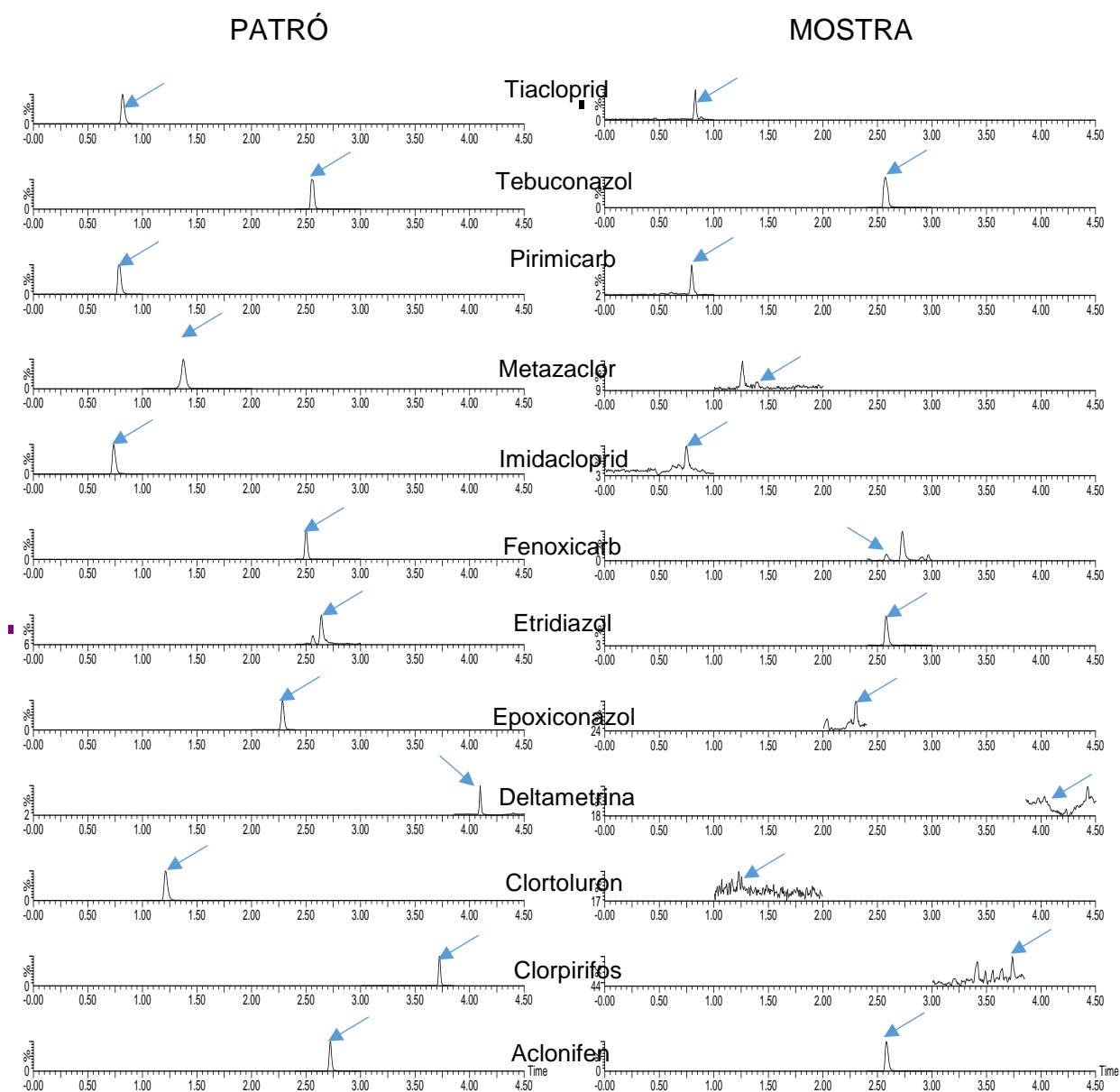
**Taula 3.** MRMs optimitzats de cada plaguicida analitzats.

Plaguicida	Massa Molecular Monoisotòpica	MRM1	MRM2
<b>Aclonifen</b>	264.0	264.9 > 182.1	264.9 > 248.1
<b>Clorpirifos</b>	348.9	349.90 > 97.0	349.9 > 198.0
<b>Clortoluron</b>	212.0	213.0 > 72.0	213.0 > 140.0
<b>Deltametrina</b>	502.9	505.9 > 93.2	505.9 > 280.9
<b>Epoconazol</b>	691.1	330.1 > 101.2	330.1 > 121.0
<b>Etridazol</b>	245.9	247.2 > 140.0	247.2 > 182.9
<b>Fenoxicarb</b>	301.1	302.0 > 88.0	302.0 > 116.0
<b>Imidacloprid</b>	255.0	256.0 > 126.0	256.0 > 209.0
<b>Metazaclor</b>	277.0	278.0 > 133.8	278.1 > 209.9
<b>Pirimicarb</b>	238.1	239.0 > 72.0	239.0 > 182.0
<b>Tebuconazol</b>	307.1	308.0 > 70.0	308.0 > 125.0
<b>Tiacloprid</b>	252.0	253.0 > 126.0	253.0 > 186.0

## 5.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 5.3.1. Optimització dels mètodes

L'optimització de les condicions d'anàlisi tant cromatogràfiques com del detector de masses ha permès obtenir uns resultats sense interferències d'altres compostos que no són d'interès en aquest treball. En la figura 28 es mostra el cromatograma d'un patró i d'una mostra en les condicions d'anàlisi optimitzades.



**Figura 28.** Cromatograma d'un patró i una mostra real.

### 5.3.2. Anàlisi de les mostres de cabell

S'han analitzat 40 mostres, de les quals 19 eren homes i 21 eren dones. Aquestes mostres també han estat agrupades per edats, 8 mostres de nens (0-11), 10 mostres d'adolescent (12-20), 15 mostres d'adult (21-59) i 7 mostres de gent gran (60-90). Els llocs de residència de les persones de les quals s'ha extret mostra també és diversa, 22 viuen en un entorn rural (Seròs, La Granja d'Escarp, Maials, Vilanova de Segrià, Soses i Aitona) i els 18 restants viuen en un entorn més urbà (Lleida i Barcelona). A més a més, s'ha tingut en compte com a variable l'entorn i l'activitat laboral de cada voluntari.

En la meua recerca he seleccionat 12 plaguicides de diferents famílies químiques. Mitjançant la cromatografia líquida UPLC es pretén separar el màxim possible les diferents substàncies a analitzar (analits). Posteriorment els analits arriben a l'espectròmetre de masses, on cadascun d'ells es fragmenta originant transicions de massa/càrrega característiques, essent possible la determinació dels analits de forma específica i selectiva.

La presència del producte químic al cabell indica una exposició de la persona a aquell plaguicida. En la taula 4 es mostren els resultats obtinguts en les mostres analitzades en aquest treball.

Les unitats emprades en la quantificació són pg/mg (picogram d'analit per mil·ligram de cabell).

*1mg = 1000µg (microgram), 1µg= 1000ng (nanogram) i 1ng= 1000pg (picogram).*



**Taula 4.** Resultats obtinguts de les mostres de cabell (pg/mg de cabell).

MOSTRA	ACL	CPY	CTO	DEL	EPO	ETR	FEN	IMI	MET	PIR	TEB	TIA
1	ND <sup>8</sup>	NQ <sup>9</sup>	ND	ND	NQ	1,06	NQ	NQ	ND	ND	1,22	NQ
2	ND	NQ	NQ	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND	ND	5,83	NQ
3	ND	1,91	NQ	ND	1,64	ND	1,56	6,74	ND	ND	25895,20	4,87
4	ND	NQ	NQ	ND	NQ	ND	NQ	1,91	ND	ND	13,86	NQ
5	ND	2,00	ND	ND	2,52	6,52	ND	6,74	ND	ND	68,52	4,22
6	ND	NQ	ND	ND	NQ	13,35	ND	1,46	ND	ND	3,53	NQ
7	ND	NQ	NQ	ND	NQ	ND	ND	2,99	ND	ND	5,53	1,08
8	ND	2,81	ND	ND	1,75	ND	ND	16,49	ND	ND	31,70	8,42
9	ND	1,08	NQ	ND	NQ	ND	NQ	3,53	ND	ND	17,01	1,87
10	ND	NQ	NQ	ND	NQ	ND	ND	6,55	ND	ND	6,34	4,41
11	ND	NQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NQ	ND
12	ND	NQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NQ	NQ
13	ND	NQ	ND	ND	NQ	7,71	NQ	1,30	ND	ND	16,47	1,83
14	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND	ND	1,17	ND	ND	1,14	NQ
15	ND	NQ	NQ	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND	ND	13,12	2,35
16	ND	NQ	ND	ND	NQ	6,38	ND	2,92	ND	ND	31,18	1,29
17	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND	ND	2,41	NQ
18	ND	ND	NQ	ND	64,88	7,87	NQ	1,52	ND	ND	24,31	1,55
19	ND	ND	ND	ND	ND	106,51	ND	NQ	ND	ND	ND	NQ
20	ND	1,13	ND	ND	NQ	ND	ND	10,11	ND	ND	31,00	NQ
21	ND	NQ	NQ	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND	ND	4,31	1,66
22	ND	NQ	ND	ND	353,00	ND	ND	NQ	ND	ND	NQ	NQ
23	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND	2,91	4,38	ND	ND	108,26	3,85
24	ND	5,90	ND	ND	4,90	ND	ND	7,80	ND	ND	94,20	3,50
25	ND	NQ	ND	ND	1,48	ND	NQ	1,64	ND	ND	3303,35	3,03
26	ND	NQ	ND	ND	2,07	ND	ND	7,04	ND	ND	20,47	1,30
27	ND	NQ	ND	ND	1,00	46,71	ND	6,18	ND	ND	77,61	2,99
28	ND	1,07	ND	ND	1,53	47,03	6,89	2,82	ND	ND	101,05	1,16
29	ND	ND	ND	ND	NQ	34,99	ND	ND	ND	ND	NQ	NQ
30	ND	ND	ND	ND	NQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NQ
31	ND	NQ	ND	ND	NQ	13,08	NQ	1,47	ND	ND	5,11	1,00
32	ND	2,26	NQ	ND	NQ	ND	2,18	NQ	ND	ND	10,18	NQ
33	ND	NQ	NQ	ND	NQ	2,36	NQ	1,65	ND	ND	5,34	1,00
34	ND	ND	ND	ND	ND	4,47	ND	ND	ND	ND	ND	NQ
35	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND	NQ	1,12	ND	ND	22,34	NQ
36	ND	NQ	ND	ND	NQ	10,98	ND	1,39	ND	ND	4,59	159,36
37	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND	ND	NQ	NQ
38	ND	NQ	ND	ND	1,07	ND	NQ	1,70	ND	ND	3,60	2,60
39	ND	NQ	ND	ND	NQ	5,83	ND	NQ	ND	ND	3,18	NQ
40	ND	NQ	ND	ND	NQ	ND	NQ	NQ	ND	ND	1,86	NQ

<sup>8</sup> ND: El plaguicida no ha estat detectat; la seva concertació és menor a 0.1 pg/mg de cabell.

<sup>9</sup> NQ: El plaguicida es detecta però no es quantifica. El seu nivell es troba entre 0.1 i 1 pg/mg .



Cal destacar que el tiacloprid (38 mostres) és el plaguicida amb major presència seguit del tebuconazol (37 mostres) mentre que l'aclonifen, la deltametrina, el metazaclor i el pirimicarb no es detecta en cap mostra de les analitzades. També es pot veure que les concentracions més altes s'han trobat pels fungicides tebuconazol a la mostra n°3 (25895.20 pg/mg de cabell) i n°25 (3303.35 pg/mg de cabell) seguit de l'epoxiconazol en la mostra n°22 (353.00 pg/mg de cabell).

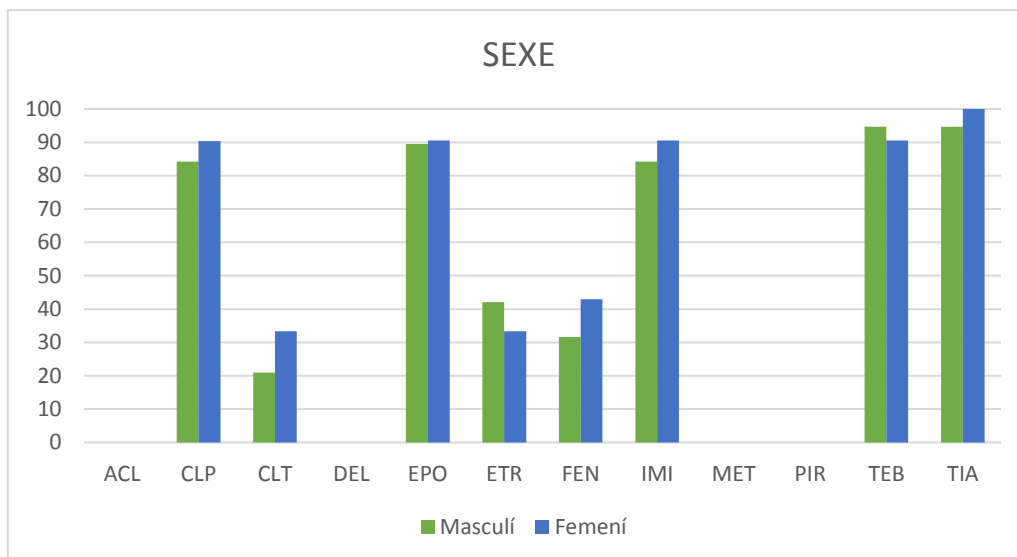
A tothom se l'hi detecta almenys un dels plaguicides analitzats, però a les mostres n°11, n°12, n°30 i n°37 no se'ls ha pogut quantificar cap analit al trobar-se tots per sota de 1pg/mg de cabell.

L'ocurrència de plaguicides ha set la següent:

*Taula 5. Percentatge d'ocurrència de cada plaguicida i el seu valor més alt.*

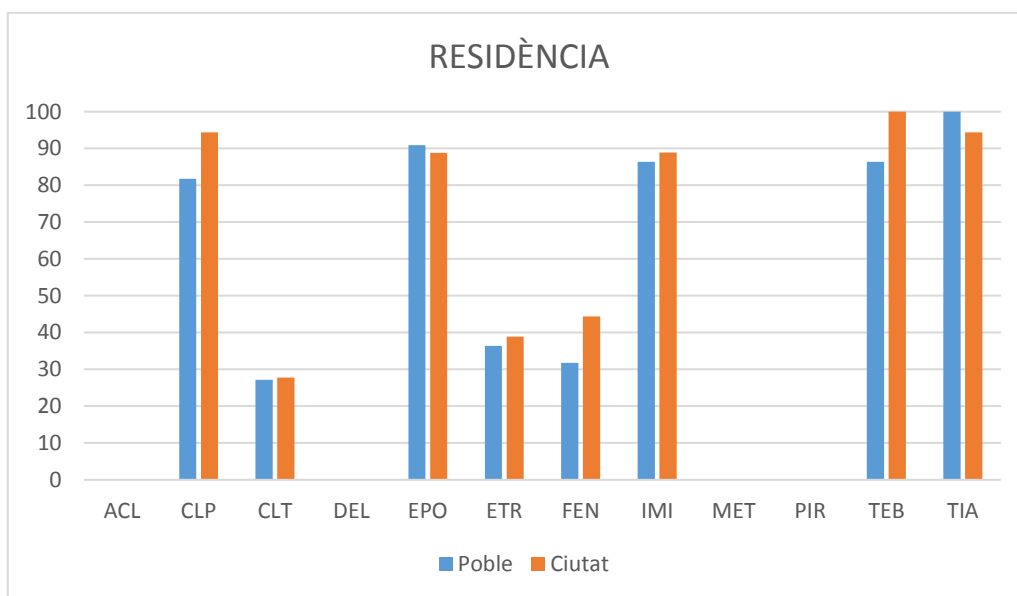
Matèries actives	Ocurrència (%)	Màxima concentració
		(pg/mg) (ppb)
<b>Aclonifen</b>	0%	ND
<b>Clorpirifos</b>	87.5%	5.90
<b>Clortoluron</b>	27.5%	NQ
<b>Deltametrina</b>	0%	ND
<b>Epoxiconazol</b>	90%	353.00
<b>Etridiazol</b>	37.5%	106.51
<b>Fenoxicarb</b>	37.5%	6.89
<b>Imidacloprid</b>	87.5%	16.49
<b>Metazaclor</b>	0%	ND
<b>Pirimicarb</b>	0%	ND
<b>Tebuconazol</b>	92.5%	25895.20
<b>Tiacloprid</b>	95%	159.36

Els resultats han estat classificats en els següents gràfics segons el sexe (figura 29), la residència (figura 30) o l'edat (figura 31).



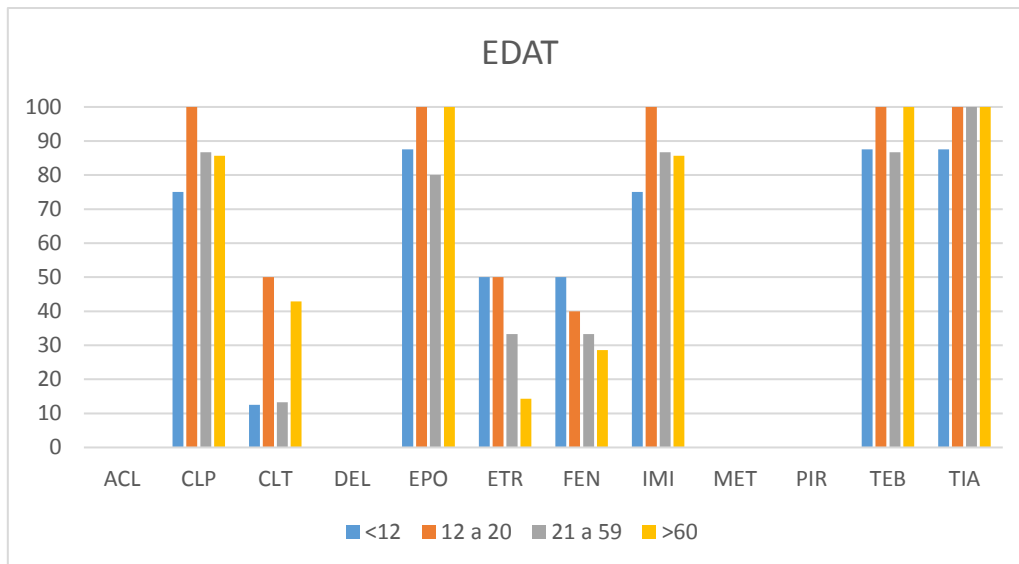
**Figura 29.** Classificació segons el sexe dels individus donants.

Observant aquest primer gràfic s'aprecia que, majoritàriament, més dones tenen presència de plaguicides que els homes, menys en etridiazol i en el tebuconazol, que la quantitat d'homes supera la quantitat de dones; i en l'epoxiconazol estan força igualats. Tot i això, entre els homes s'hi troba la persona amb la concentració més alta de tebuconazol.



**Figura 30.** Classificació segons l'àmbit de residència dels individus donants.

En aquest cas, la quantitat d'habitants de ciutat als que s'han trobat plaguicides superen la quantitat d'habitants de poble, excepte en l'epoxiconazol i el tiacloprid. Tot i això, les dos quantitats més altes de la taula (pertanyents a la mostra 3 i 25) procedeixen d'un poble.



**Figura 31.** Classificació segons l'edat dels individus donants.

En aquest gràfic s'observa que la quantitat de persones pertanyents a la franja d'edat taronja (12-20 anys) presenta major ocurrència dels analits que la resta de franges d'edat, donant un 100% de persones amb la ocurrència dels cinc següents plaguicides: clorpirifos, epoxiconazol, imidacloprid, tebuconazol i tiacloprid. Totes les persones de la franja d'edat groga (>60) mostren presència d'epoxiconazol, tebuconazol i tiacloprid. Per la majoria de plaguicides, la franja d'edat blava (<12 anys) és la que té una ocurrència més baixa, excepte per l'etridiazol i el fenoxicarb.

L'“*Institut de Recherche & d'Expertise Scientifique*”, va publicar un estudi al novembre de 2018, en el qual s'hi recollien 148 mostres de cabells entre 6 països de la UE: Alemanya, Dinamarca, Gales (Regne Unit), Itàlia, França i Bèlgica; i ho analitzaven per identificar la presència de plaguicides. Entre els analits que han emprat s'hi poden trobar quatre que coincideixen amb els del meu treball: clortoluron, deltametrina, epoxiconazol i tebuconazol.

Els resultats d'aquest estudi mostren que 15 dels 30 plaguicides que ells han analitzat s'han detectat almenys una vegada. En el meu cas, 7 dels 12 que es buscaven s'hi ha trobat almenys una vegada també. El 60.1% de les mostres que han analitzat contenen com a mínim un plaguicida, i el 23.6% en contenen dos o més.

### 5.3.3. Tractament de dades

La interpretació dels diagrames de scores i loadings ens ha de permetre extreure conclusions de les nostres dades (taula 4 i Annex III) seguint els següents criteris:

- mostres semblants impliquen proximitat dels punts corresponents;
- mostres diferents apareixen allunyades en els diagrames de scores;
- les mostres típiques apareixen prop de l'origen de coordenades;
- les mostres estranyes apareixen lluny de l'origen de coordenades.

Els mateixos criteris lògics també es poden aplicar a les variables en els diagrames de loadings:

- punts propers al diagrama de variables impliquen correlació positiva elevada entre variables;
- punts llunyans poden implicar anticorrelacions (mateixa coordenada negativa) o no correlació;
- variables properes a l'origen de coordenades són poc importants;
- variables allunyades de l'origen de coordenades són molt importants.

Aplicant aquests criteris es poden interpretar les dades tot i que l'estudi presenti moltes variables (28) de forma simple, mirant la posició dels punts en els diagrames de dispersió (de scores i loadings) i sense la necessitat d'estudis estadístics complexos. Cal tenir en compte que els diagrames presentats han estat calculats mitjançant una potent eina estadístico-matemàtica, el programa "The Unscramble" específic per a realitzar aquest tipus de tractaments de dades.

Les abreviacions de les variables es troben desenvolupades a l'annex IV.

En la figura 32 es mostren dos diagrames de loadings (PC1 vs PC2 i PC1 vs PC3). El PC1 explica un 16% de la variància de l'estudi, per al seu càlcul són poc rellevants les variables VER/SET, FRU/SET, ECOSI i TIA; mentre que les variables ECOVE, CRU/CUIT, CRU, PNN, ECONO i CPY són molt rellevants per aquest component principal. Cal dir però, que aquestes quatre últimes estan molt agrupades, fet que ens porta a dir que estan molt correlacionades entre si.

El PC2 explica un 15% de la variància de l'estudi, per al seu càlcul són poc rellevants les variables ECOVE, CRU/CUIT, TIA, EPO, TEB, NPN i ECONS; mentre que les variables molt rellevants són NO SPRAY, PN, VER/SET, SPRAY, NPNN, ETR i IMI. En aquest cas, les tres primeres estan molt agrupades, això significa que estan correlacionades.

El PC3 explica un 10% de la variància de l'estudi, per al seu càlcul són poc rellevants les variables VER/SET, FRU/SET, PN, CRU/CUIT, EPO, ECOSI i NPNN; mentre que les variables ECONO, NPN, ECONS i CRU són molt rellevants. Les tres últimes variables tenen un alt grau de correlació respecte aquest PC ja que es troben molt properes, en canvi amb l'altra variable esmentada presenten una anticorrelació ja que es troben en posicions oposades.

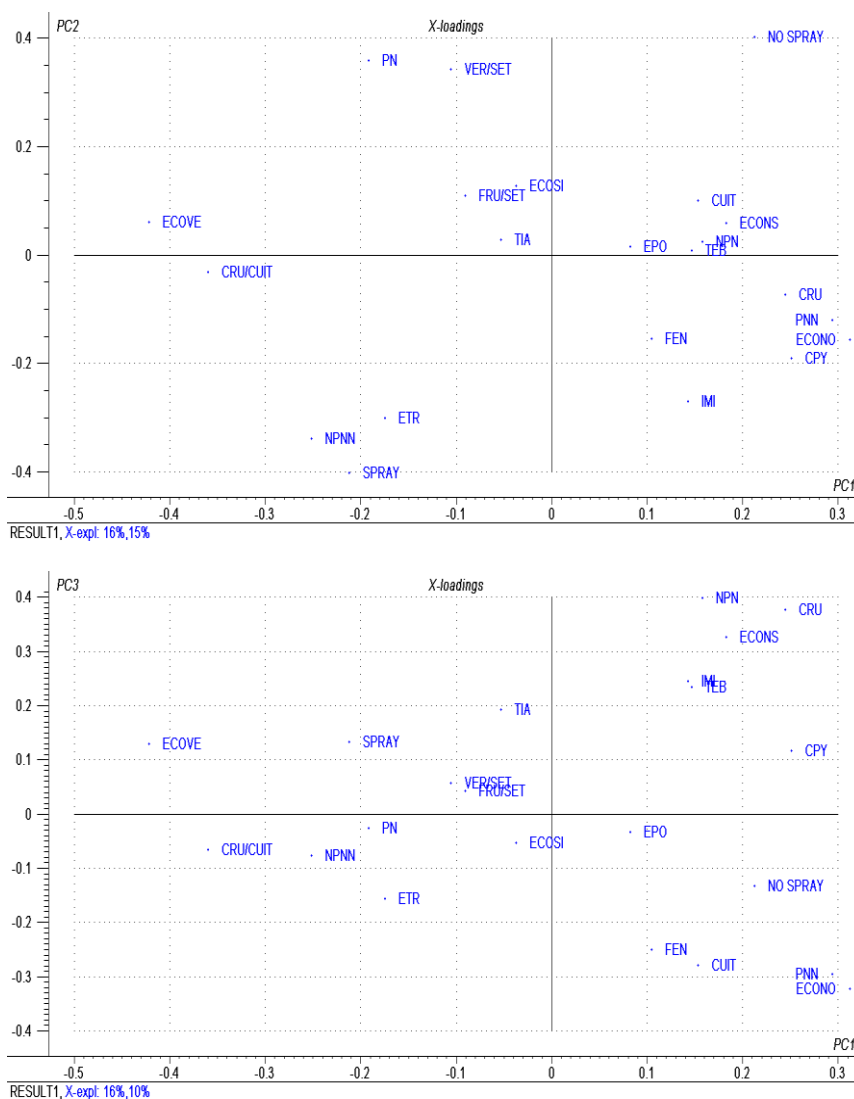


Figura 32. Loadings dels tres primers components principals (PC1, PC2 i PC3).

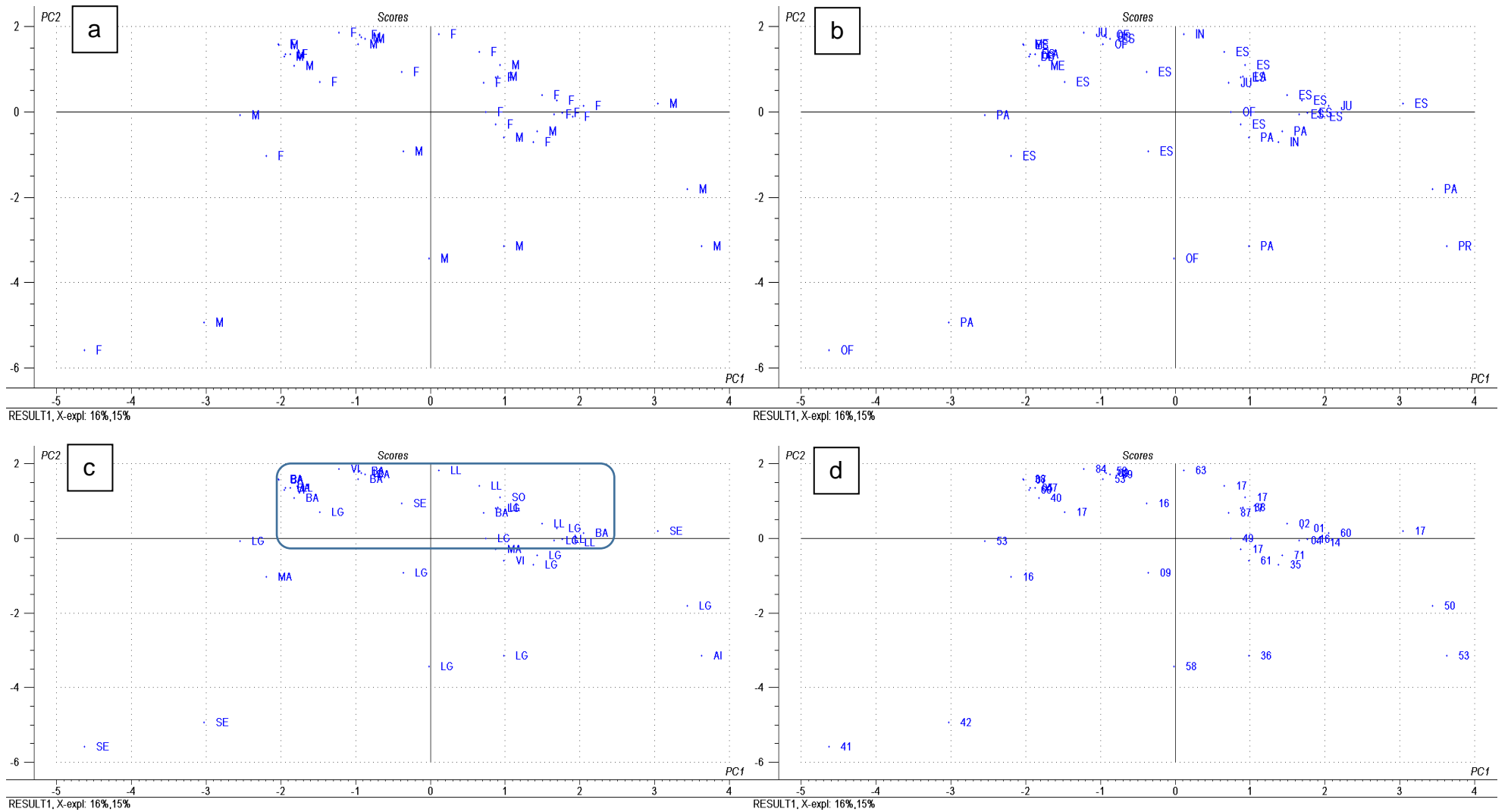


Figura 33. Scores del PC1 vs PC2, en funció del sexe (a), ofici (b), lloc de residència (c) i edat (d).

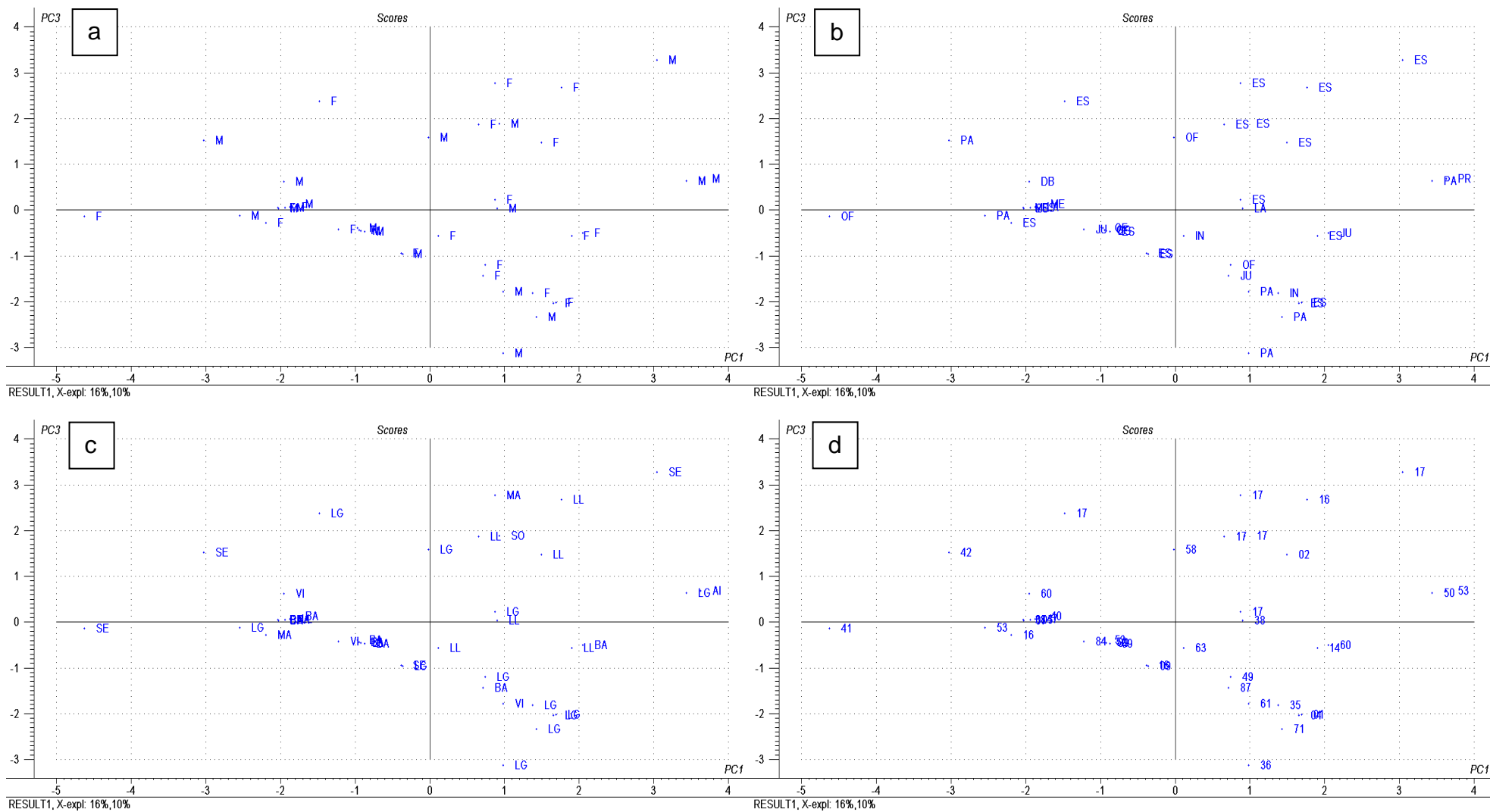


Figura 34. Scores del PC1 vs PC3, en funció del sexe (a), ofici (b), lloc de residència(c) i edat (d.)

Pel que fa als diagrames de scores, s'han representat les mostres segons quatre criteris, sexe, ofici, lloc de residència i edat per tal de poder interpretar millor la seva distribució.

En la figura 33 es mostren els scores PC1 vs PC2. Al gràfic "a" s'hi observa una distribució que no distingeix les mostres d'un sexe respecte de l'altre, cosa que vol dir que el sexe no és important en la variància de les dades. Pel que fa al gràfic "b" també s'hi mostra una distribució heterogènia, cosa que no permet agrupar les mostres segons el ofici. El gràfic "c" però, mostra que els habitants de ciutat queden força agrupats en una zona del gràfic, mentre que els de poble presenten una distribució més aleatòria. En l'últim gràfic ("d") s'hi observa una distribució també heterogènia de les mostres segons la edat, tot i que es veu certa tendència a trobar als dos quadrants superiors a la gent gran, adolescents i nens.

En la figura 34 es mostren els scores PC1 vs PC3. Cal dir que en els quatre gràfics es veu una distribució aleatòria de les mostres, no formant-se grups respecte cap dels paràmetres.



## 6. CONCLUSIONS

Les conclusions a les quals puc arribar un cop finalitzat el treball són:

1. L'optimització de les condicions cromatogràfiques i del detector de masses ha permès aplicar una tècnica analítica sense interferències per a l'anàlisi dels plaguicides seleccionats en cabell.
2. Totes les mostres presenten com a mínim un dels plaguicides analitzats, si bé hi ha quatre mostres en que tots aquests es troben per sota del nivell de quantificació.
3. L'insecticida tiacloprid és el que presenta major ocurrència. Tot i això, els nivells més alts de concentració es troben per als fungicides tebuconazol i epoxiconazol.
4. Els adolescents (12 a 20 anys) són el grup de població amb major ocurrència per tots els plaguicides estudiats. En segon lloc hi trobem el grup de població de gent gran (>60).
5. Les variables FRU/SET i ECOSI tenen poca rellevància en aquest estudi.
6. En general les mostres es distribueixen aleatòriament i no es troba presència de grups característics, excepte en el cas del lloc de residència, on es veuen agrupades les mostres de ciutat.

## 7. BIBLIOGRAFIA I WEBGRAFIA

### 5.1. WEBGRAFIA

- National Geographic:  
[https://ngl.cengage.com/assets/downloads/forsci\\_pro0000000541/4827\\_fun\\_ch3.pdf](https://ngl.cengage.com/assets/downloads/forsci_pro0000000541/4827_fun_ch3.pdf)
- Instituto Médico Dermatológico: <https://imdermatologico.com>
- Instituto Capilar: <https://instituto-capilar.com/el-pelo/>
- Coflleida (cabell i salut):  
[https://www.coflleida.cat/arxius/Document\\_cat\\_4002.pdf](https://www.coflleida.cat/arxius/Document_cat_4002.pdf)
- Svenson: <http://www.svenson.com.mx/cualidades-y-propiedades-del-cabello/>
- Design Essentials, *hair structure*: <http://designessentials.nl/hair-structure>
- Plaguicidas.info: <https://plaguicidas.info/proteccioncultivoshistoria/>
- La nación, *Pesticidas atrapados en el hielo amenazan a los pingüinos*:  
<https://www.nacion.com/ciencia/pesticidas-atrapados-en-el-hielo-amenazan-a-los-pinguinos/BUNCUUY7BJCSFDZSL7WLAYH5MA/story/>
- Laverdad.es, *Los depredadores del Ártico están enfermando a causa de residus Industriales*:  
<http://servicios.laverdad.es/nuestratierra/nt30062006/suscr/nec21.htm>
- IUPAC (Industrial union of pure and applied chemistry), *History of pesticide use*:[https://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com\\_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=3&sobi2Id=31](https://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=3&sobi2Id=31)
- EPA (United States Environmental Protection Agency):  
<https://www.epa.gov/pesticides>
- *Comportamiento de plaguicidas persistentes en el medio ambiente*:  
<https://www.repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/123456789/16959/1/COMPORTAMIENTO%20DE%20PLAGUICIDAS%20PERSISTENTES%20EN%20EL%20MEDIO%20AMBIENTE.pdf>
- Fichas temáticas sobre la Unión Europea, *Los productos químicos y los plaguicidas*: <http://www.europarl.europa.eu/factsheets/es/sheet/78/los-productos-quimicos-y-los-plaguicidas>

- *Informe especial sobre plaguicidas agrícolas:*  
<https://www.agro.uba.ar/users/semmarti/Usotierra/CH%20Plaguicidas%20fin.PDF>
- *Mecanismos de acción de plaguicidas:*  
[http://www.mag.go.cr/biblioteca\\_virtual\\_ciencia/h60-7190\\_anexo1.pdf](http://www.mag.go.cr/biblioteca_virtual_ciencia/h60-7190_anexo1.pdf)
- *Europa.eu, EU legislation on MRLs:*  
[https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/max\\_residue\\_levels/eu\\_rules\\_en](https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/max_residue_levels/eu_rules_en)
- *Lidia con la química:*  
<https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/2015/08/11/detectores-empleados-en-hplc/>
- *Pesticide found in hair samples (estudi europeu):* <https://www.greens-efa.eu/files/doc/docs/3a09fba8ed8028317aebdac4c43145db.pdf>

## 5.2. ARTÍCLES

- Mercadate, R., Polledri, E., Moretto, A., Fustinoni, S. 2018. *Long-term occupational and environmental exposure to penconazole and tebuconazole by hair biomonitoring.* Toxicology Letters 298, 19-24.
- Polledri, E., Mercadante, R., Fustinoni, S. 2018. *Determination of tebuconazole and penconazole fungicides in rat and human hair by liquid chromatography/tandem mass spectrometry.* Rapid Communications in Mass Spectrometry 32, 1243-1249.
- Ferrer, A. 2003. *Intoxicación por plaguicidas.* Anales del Sistema Sanitario de Navarra 26, 155-171.

## 8. ANNEXOS

### 8.1. ANNEX I: Model d'enquesta

DATA:

Voleu saber el resultat?

NOM (si volen saber el resultat):

SEXE:EDAT:

OCUPACIÓ:

LLOC DE RESIDÈNCIA(si vius a prop d'un parc, lloc situat de la casa, com per exemple a les afores d'un poble):

1. Menges fruita cada dia?
2. Si es si, quantes peces defruita al dia?
3. Si es no, amb quina freqüència en menges?
4. La fruita que menges...?
  - a)La pelo i la netejo
  - b)La pelo i no la netejo
  - c)No la pelo i la netejo
  - d)No la pelo ni la netejo
5. Cada quant menges verdures/hortalisses? Més de cuit o de cru?
6. Tens costum de menjar fruita o verdura ecològica?a)Sib)Noc)No ho séd)A vegades
7. A casa vostra, s'utilitzen "sprays" insecticides?a)Sib)Noc)No ho sé
8. PAGESOS. Dins de les teves tasques, hi ha la d'aplicador de plaguicides?
9. Si es que si, quines mesures de protecció utilitzen ?

## 8.2. ANNEX II: Corbes patró dels plaguicides

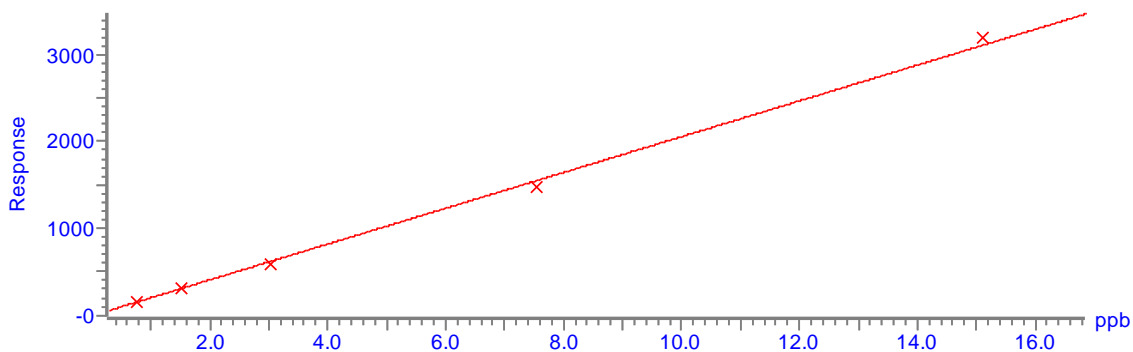
Compound name: Aclonifen

Correlation coefficient:  $r = 0.998839$ ,  $r^2 = 0.997680$

Calibration curve:  $206.033 * x + -6.95965$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



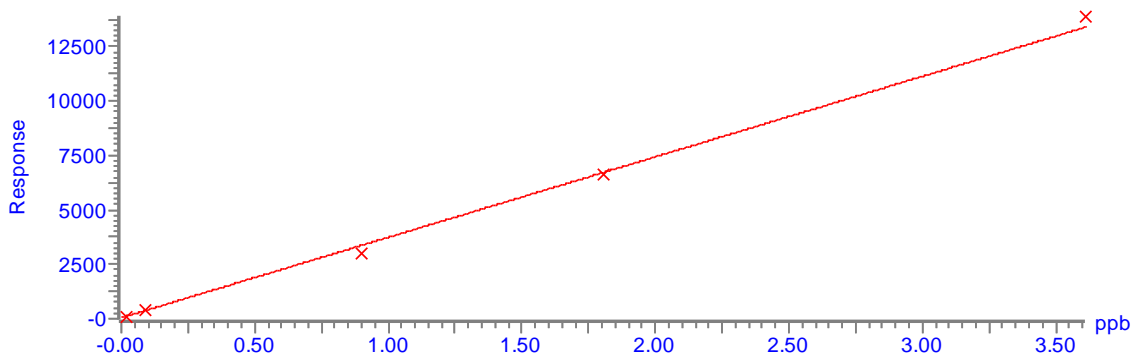
Compound name: Chlorpyrifos

Correlation coefficient:  $r = 0.998588$ ,  $r^2 = 0.997177$

Calibration curve:  $3695.29 * x + 40.9433$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



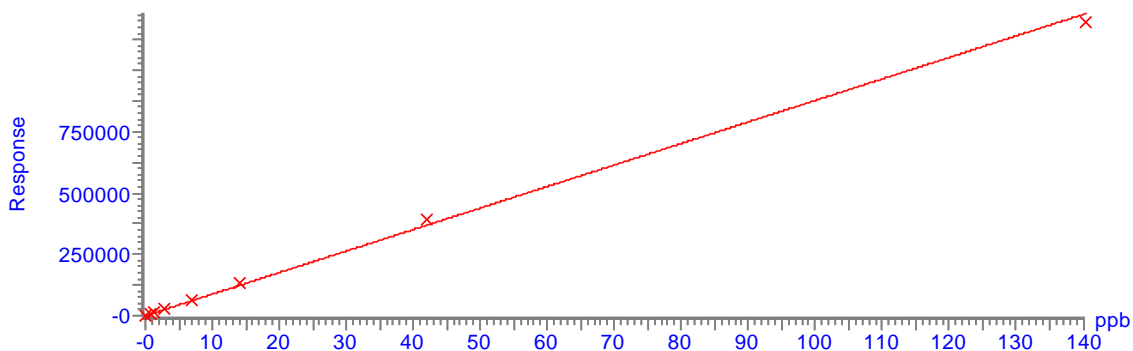
Compound name: Chlortoluron

Correlation coefficient:  $r = 0.999175$ ,  $r^2 = 0.998351$

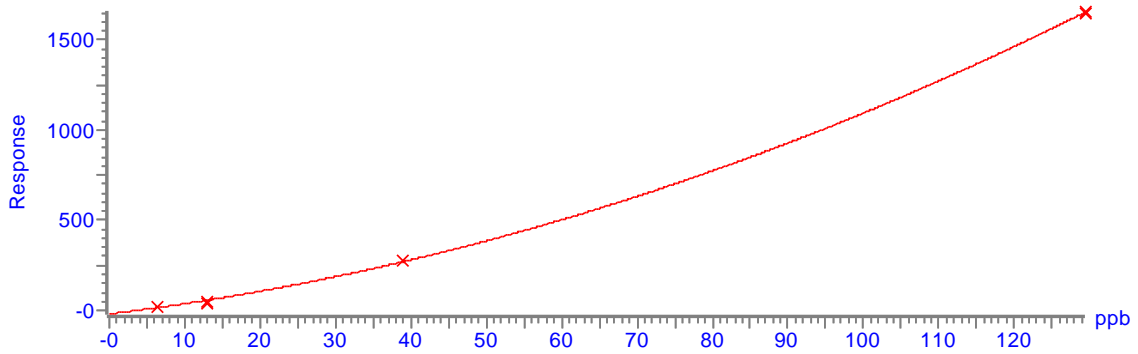
Calibration curve:  $8769.25 * x + 49.1487$

Response type: External Std, Area

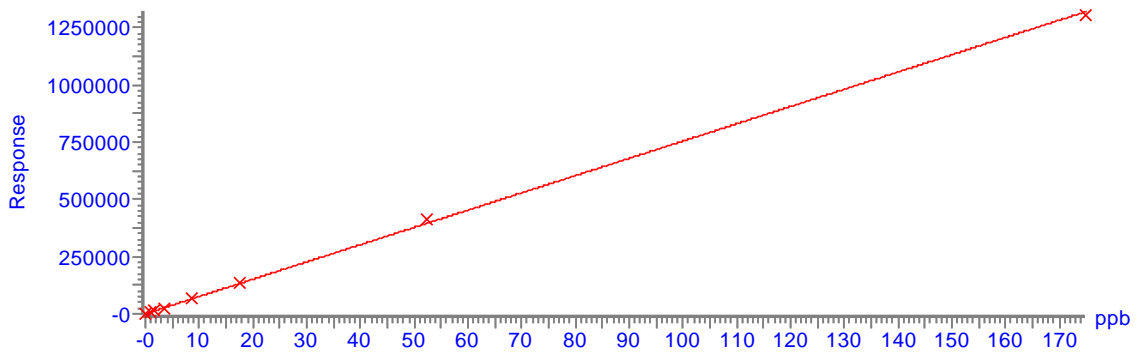
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



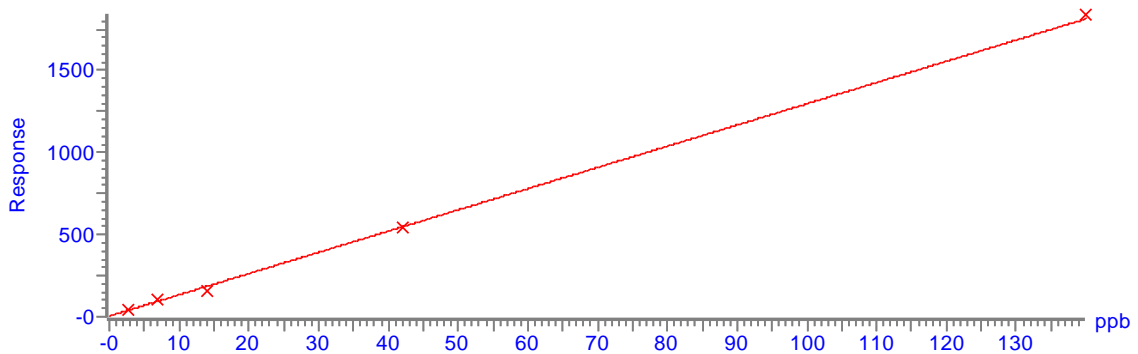
Compound name: Deltamethrin  
Coefficient of Determination:  $R^2 = 0.999272$   
Calibration curve:  $0.0608983 * x^2 + 5.03464 * x - 18.7785$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: 2nd Order, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



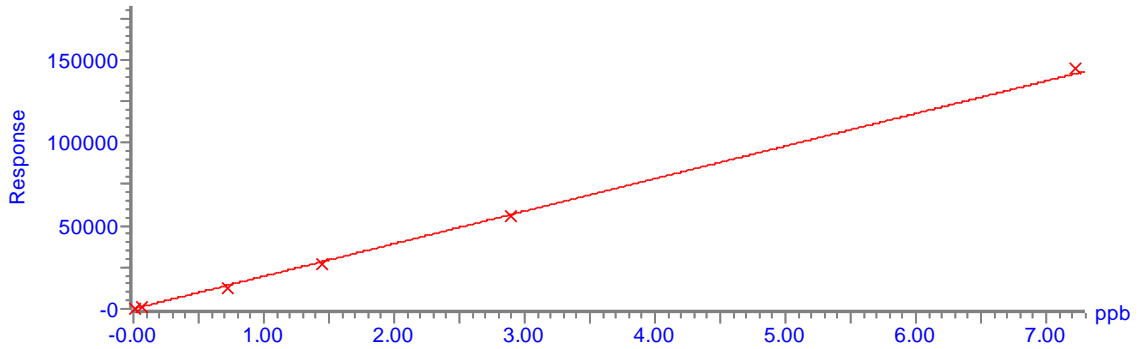
Compound name: Epoxiconazole  
Correlation coefficient:  $r = 0.999713$ ,  $r^2 = 0.999426$   
Calibration curve:  $7553.16 * x - 49.3255$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



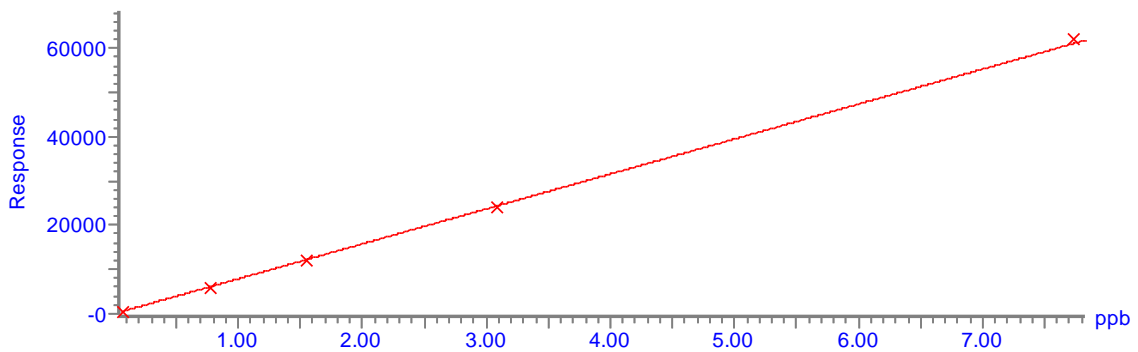
Compound name: Etridiazole  
Correlation coefficient:  $r = 0.998799$ ,  $r^2 = 0.997600$   
Calibration curve:  $12.924 * x + 4.25049$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



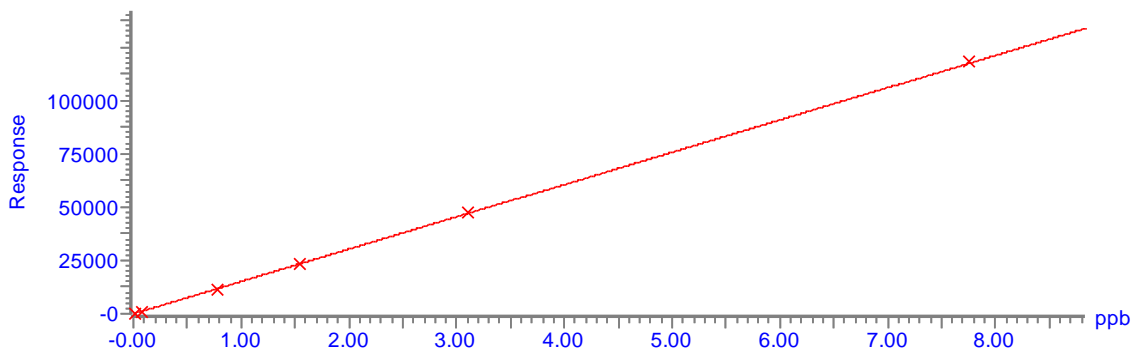
Compound name: Fenoxicarb  
Correlation coefficient:  $r = 0.999158$ ,  $r^2 = 0.998316$   
Calibration curve:  $19652 * x + -117.985$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



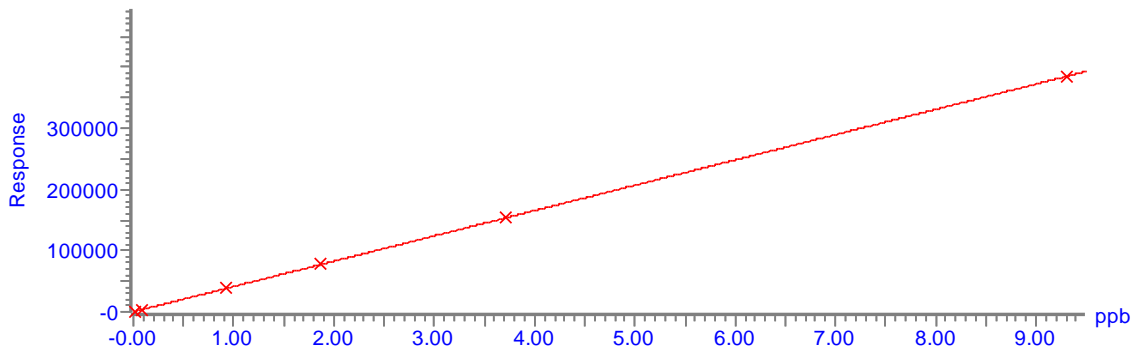
Compound name: Imidacloprid  
Correlation coefficient:  $r = 0.999802$ ,  $r^2 = 0.999605$   
Calibration curve:  $7907.08 * x + -76.7115$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



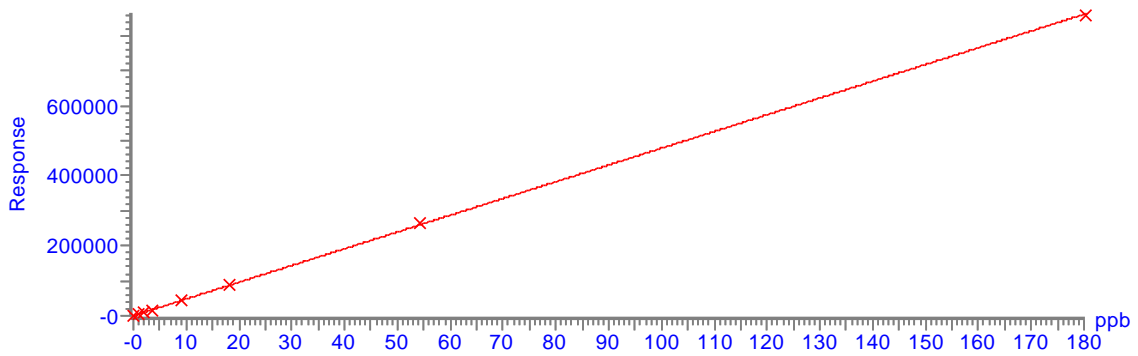
Compound name: Metazachlor  
Correlation coefficient:  $r = 0.999863$ ,  $r^2 = 0.999725$   
Calibration curve:  $15134.7 * x + 1.45373$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



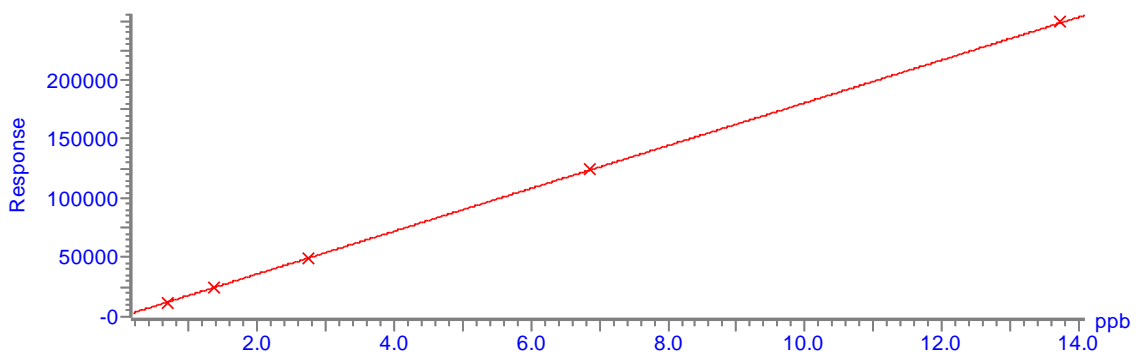
Compound name: Pirimicarb  
Correlation coefficient:  $r = 0.999966$ ,  $r^2 = 0.999932$   
Calibration curve:  $41342.2 * x + -6.72142$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



Compound name: Tebuconazole (11)  
Correlation coefficient:  $r = 0.999772$ ,  $r^2 = 0.999545$   
Calibration curve:  $4782.21 * x + 87.1742$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



Compound name: Thiocloprid  
Correlation coefficient:  $r = 0.999877$ ,  $r^2 = 0.999754$   
Calibration curve:  $18074.1 * x + -145.997$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None





### 8.3. ANNEX III: Taula pel tractament de dades

Entre les dades de l'enquesta s'hi troben dos tipus de variables: les numèriques i les variables discretes (no agafen un valor numèric). Aquestes últimes han estat modificades per tal de poder-les utilitzar en el tractament de dades, assignant el valor -1 quan la resposta és “no” i el valor 1 quan la resposta és “sí”.

També s'utilitzen com a variables els resultats dels plaguicides, que es troben a la taula 4. En aquest cas, a l'hora de tractar aquestes dades, els resultats mostrats amb ND o NQ s'han anotat com a 0,0.

*Taula 6. Dades extretes de les enquestes.*

	Nº	FRU/SET	PN	PNN	NPN	NPNN	VER/SET	CRU	CRU/CUIT	CUIT	ECOSI	ECONO	ECONS	ECOVE	SPRAY	NO SPRAY	SPRAY NNC
MESLL09	1	10.5	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
FESSE16	2	1.5	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
MESSE17	3	10.5	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	7.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
FESLG17	4	10.5	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
FESMA17	5	3.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	7.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
FESMA16	6	5.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	5.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
MESSO17	7	1.5	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
MPRAI53	8	1.3	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
FINLL63	9	14.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	-1.0	1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
MDBVI60	10	35.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
MESBA09	11	7.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
FOFBA50	12	14.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
MOFBA53	13	14.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
FJUUI84	14	10.5	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
FMEBA38	15	17.5	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0

<b>MMEBA40</b>	16	3.5	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>MESBA07</b>	17	17.5	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>MESBA05</b>	18	17.5	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>FOFSE41</b>	19	10.5	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	3.5	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	1.0	-1.0	-1.0
<b>MPASE42</b>	20	10.5	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	3.5	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	1.0	-1.0	-1.0
<b>FJUBA87</b>	21	17.5	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	3.5	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>FJUBA60</b>	22	17.5	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	3.5	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>MPAVI61</b>	23	14.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>MPALG50</b>	24	28.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	5.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>FOFLG49</b>	25	14.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>MOFLG58</b>	26	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0
<b>MESLG09</b>	27	5.5	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	3.5	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>MPALG36</b>	28	7.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	3.5	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>MPALG71</b>	29	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	6.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>FESLG01</b>	30	5.5	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>FESLG04</b>	31	3.5	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>FINLG35</b>	32	1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>FESLL17</b>	33	21.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>MPALG53</b>	34	28.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>FLALL47</b>	35	7.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>FESLG17</b>	36	7.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	7.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>MLALL38</b>	37	0.3	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	7.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>FESLL02</b>	38	28.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	7.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>FESLL16</b>	39	2.5	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	4.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0
<b>FESLL14</b>	40	2.5	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	3.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0	-1.0	1.0	-1.0

## 8.4. ANNEX IV: Llegenda d'abreviacions

ACL: Aclonifen

CPY: Clorpirifos

CRU/CUIT: Igual de crus i cuits

CRU: Més crues

CTO: Clortoluron

CUIT: Més de cuit

DEL: Deltametrina

ECONO: No mengen fruita o verdura ecològica

ECONS: No saben si mengen fruita o verdures ecològica

ECOSI: Si que en mengen fruita o verdura ecològica

ECOVG: Mengen fruita o verdura ecològica a vegades

EPO: Epoxiconazol

ESI: Ionització per electrospray

ETR: Etridiazol

FEN: Fenoxicarb

FRU/SET: Fruita per setmana

GC-MS: Cromatografia de gasos - Espectrometria de masses

IMI: Imidacloprid

LC-MA: Cromatografia de líquids - Espectrometria de masses

LMR: Límit màxim de residus

MET: Metazaclor

MRM: Multiple reaction monitoring

ND: No detectat

NO SPRAY: No utilitzen "sprays" insecticides

NPN: No la pelo però la netejo

NPNN: No la pelo ni la netejo

NQ: No quantificable

PC: Component principal

PCA: Anàlisi per components principals

PMT: Detector tipus tub fotomultiplicador

PN: La pelo i la netejo

PNN: La pelo i no la netejo

PRI: Pirimicarb

QqQ: Triple quadripol

SPRAY NNC: No sap si s'utilitzen "sprays" insecticides

SPRAY: Utilitzen "sprays" insecticides

TDR: Treball de recerca

UHPLC-MS/MS: Ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

VER/SET: Verdures per setmanes

Referent als noms associats a les mostres:

M: Masculí

OF: En oficina

PA: Pagès

F: Femení

JU: Jubilat/da

LA: En laboratori

ES: Estudiant

ME: Metge/essa

LL: Lleida

PR: Professor/a

SO: Soses

SE: Seròs

IN: Infermer/a

AI: Aitona

LG: La Granja d'Escarp

DB: De baixa

VI: Vilanova de Segrià

MA: Maials