



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

ESTUDIO DE LOS HERBICIDAS
TERBUTILAZINA Y TERBUMETON EN
LAS AGUAS DE LA CONFEDERACIÓN
HIDROGRÁFICA DEL JÚCAR

TESINA FINAL DE MASTER

Master Interuniversitario en Ingeniería Ambiental.

Especialidad en Ingeniería Civil

2018

Autor: **Jose María Parra Abad**

Tutor: Francisco Javier Sopeña Martínez

Cotutor: Miguel Ángel Pérez Martín

AGRADECIMIENTOS

Hora de cerrar el círculo.

Gracias a todas las personas que han aportado su granito de conocimiento ayudándome a darle forma a este documento.

Gracias a mi tutor, Miguel Ángel Pérez, por su ayuda, su paciencia y su comprensión y porque por su forma de ser y la mía, las reuniones de 3 horas se hacían amenas y divertidas.

Gracias a Teodoro Estrela, porque sin sus clases en el grado, habría perdido la ilusión por seguir estudiando y porque fue decisivo en el giro que decidí dar hacia medio ambiente.

Gracias a mi hermana, mi madre y mi padre, por su apoyo incondicional y su confianza desmesurada en que esta cabeza loca puede dar mucho de sí, gracias por todo. Sois la fuerza que me levanta cada día.

Gracias a Juanma, Juanlu, Candela, Brenda, Roberto, Santiago, Manu, Loren y Massimo por su carácter estacionario, porque están siempre ahí, porque pasa el tiempo, se agrandan las distancias y todo sigue igual que siempre. Por lo que cada uno me aporta, porque sin ellos no sería quien soy, porque me han visto caerme y levantarme, sin meterse en mi vida, simplemente estando y ayudando a no dejar nunca de caminar. Sois la familia que elijo.

Y gracias a ti Nena, porque estuviste cuando más lo necesité, por aguantarme cuando ni yo mismo era capaz, me viste sufrir y desquiciarme cuando nada avanzaba. Tu sonrisa bastaba, “tu sempre m’arplegues l’anima dels peus”. Así que esto es por ti, por mí y por los días en que el mundo fue nuestro. Eres tú.



Jose María Parra Abad

RESUMEN

En este estudio se ha realizado un análisis de la concentración de terbutilazina y terbumeton y de sus productos de degradación, desetil-terbutilazina y desetil-terbumeton, en las masas de agua subterránea y superficial en el ámbito territorial es la CHJ. La contaminación de las aguas por pesticidas se presenta como un problema medioambiental serio y se ha desarrollado una normativa cuyo objetivo es la protección de la calidad y el buen estado de las aguas

La terbutilazina es una triazina sistémica con actividad herbicida residual. Se utiliza en el tratamiento de cítricos para combatir la flora de avance. El metabolito producido por su degradación es la terbutilazina-desetil. El terbumeton es un herbicida del grupo químico de las triazinas. Este contaminante fue prohibido por la Ley 43/2002, aplicada en 2003 y cuyos últimos usos se concedieron en 2007. Su producto de degradación más importante y contaminante es el desetil-terbumeton.

El análisis de las masas de agua superficial afectadas por la contaminación de estos herbicidas muestra que este problema es tanto del pasado como del presente. El río Vinalopó supone una amenaza actual debido a la concentración de terbutilazina, sistemáticamente alcanza concentraciones de 1 mg/L, contaminación que posiblemente proviene de la EDAR de Villena. El barranco de Picassent tiene problemas de contaminación por desetil-terbutilazina y desetil-terbumeton, la acción conjunta alcanza 0.8 mg/L, constantes a lo largo del año. El río Júcar confirma que las EDARs, pueden ser las causantes de la contaminación en los ríos, a partir de la concentración tras el vertido de la EDAR de Carcaixent.

La primera medida a adoptar en el río Vinalopó es confirmar que la EDAR es la causante de la contaminación. La terbutilazina puede ser adsorbida en carbón activo. En el barranco de Picassent se propone investigar de forma correcta si la contaminación proviene de la acequia o de aguas subterráneas. Se recomienda realizar campañas de muestreo en el interior de l'Albufera.

El análisis muestra que en las masas de agua subterránea, ha existido contaminación por parte de los compuestos analizados en un pasado bastante reciente, pero no supone un problema en la actualidad (2016-2017), ya que no se detecta la presencia de ninguno en concentraciones superiores a 0.01 mg/L.

RESUM

En aquest estudi s'ha realitzat una anàlisi de la concentració de terbutilazina i terbumeton i dels seus productes de degradació, desetil-terbutilazina i desetil-terbumeton, en les masses d'aigua subterrània i superficial a l'àmbit territorial de la CHJ. La contaminació de les aigües per pesticides es presenta com un problema mediambiental seriós i s'ha desenvolupat una normativa, que el seu objectiu és la protecció de la qualitat i el bon estat de les aigües.

La terbutilazina és una triazina sistèmica amb activitat herbicida residual. S'utilitza en el tractament de cítrics per a combatre la flora d'avanç. El metabòlit produït per la seua degradació és la terbutilazina-desetil. El terbumeton és un herbicida del grup químic de les triazines. Aquest contaminant va ser prohibit per la Llei 43/2002, aplicada en 2003 i els últims usos es van concedir en 2007. El seu producte de degradació més important i contaminant és el desetil-terbumeton.

L'anàlisi de les masses d'aigua superficial afectades per la contaminació d'aquests herbicides mostra que aquest problema és tant del passat com del present. El riu Vinalopó suposa una amenaça actual a causa de la concentració de terbutilazina, sistemàticament aconseguix concentracions de 1 mg/L, contaminació que possiblement prové de la EDAR de Villena. El barranc de Picassent té problemes de contaminació per desetil-terbutilazina i desetil-terbumeton, l'acció conjunta aconseguix 0.8 mg/L, constants al llarg de l'any. El riu Xúquer confirma que les EDARs, poden ser les causants de la contaminació en els rius, a partir de la concentració després de l'abocament de la EDAR de Carcaixent.

La primera mesura a adoptar al riu Vinalopó és confirmar que l'EDAR és la causant de la contaminació. La terbutilazina pot ser adsorbida en carbó actiu. Al barranc de Picassent es proposa investigar de forma correcta si la contaminació prové de la sèquia o de les aigües subterrànies. Es recomana realitzar campanyes de mostreig a l'interior de l'Albufera.

L'anàlisi mostra que en les masses d'aigua subterrània, ha existit contaminació per part dels compostos analitzats en un passat bastant recent, però no suposa un problema en l'actualitat (2016-2017), ja que les últimes campanyes no es detecta la presència de cap dels compostos en concentracions superiors a 0.01 mg/L.

ABSTRACT

This study has realized an analysis of terbuthylazine and terbumeton concentration and its degradation products, desethyl-terbuthylazine and desethyl-terbumeton, in ground waters and surface waters of the territorial field that includes the CHJ. Water pollution by pesticides is a serious environmental problem and it has developed a normative, which aim is to protect the waters quality and good state.

Terbuthylazine is a triazine with residual activity. It is use in citrus treatment. The metabolite produced by its degradation is terbuthylazine-desethyl. Terbumeton is an herbicide of the triazines chemical group. This pollutant was forbidden by Law 43/2002, applied in 2003 and the last uses were conceded in 2007. It's more important and pollutant degradation product is desethyl-terbumeton.

The analysis of surface waters affected by these herbicides pollution, shows that this problem were in the past and is in the present. The Vinalopó River supposes a current threat because of terbuthylazine concentration, it systematically achieves concentrations of 1 mg/L. Pollution possibly comes from Villena's WTP. The Picassent's ravine has pollution problems by desethyl-terbuthylazine and desethyl-terbumeton, the conjoint action achieves 0.8 mg/L, and it is constant along the year. The Xúquer River confirms that WTPs, could be the cause of rivers pollution, explained after the effluent spill of Carcaixent WTP.

The first measure to adopt in Vinalopó River is to confirm that the WTP is the main cause of the pollution. Terbuthylazine can be adsorbed in active carbon. In Picassent's ravine it should be investigate if pollution comes from the irrigation ditch or if it comes from the ground waters. This ravine ends in the Albufera, thus it recommends to realize campaigns of sampling in the Albufera.

The analysis shows that in ground waters have existed pollution by the analyzed compounds in a past quite recent, but does not suppose a problem in the present (2016-2017), since the last campaigns does not detect the presence of any of the compounds in upper concentrations to 0.01 mg/L.

ÍNDICE

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 19 |
| 2 | ÁMBITO DE ESTUDIO: CONFEDERACIÓN HIDROGRÁFICA DEL JÚCAR (CHJ) | 23 |
| 3 | ANTECEDENTES | 31 |
| 4 | METODOLOGÍA | 53 |
| 5 | ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE DATOS | 59 |
| 6 | SÍNTESIS DEL ANÁLISIS Y PROPUESTA DE MEDIDAS | 125 |
| 7 | RESUMEN Y CONCLUSIONES | 135 |
| 8 | LINEAS FUTURAS | 141 |
| 9 | REFERENCIAS | 143 |



ÍNDICE DETALLADO

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 19 |
| 2 | ÁMBITO DE ESTUDIO: CONFEDERACIÓN HIDROGRÁFICA DEL JÚCAR (CHJ) | 23 |
| 2.1 | SITUACIÓN GEOGRÁFICA | 23 |
| 2.2 | MARCO FÍSICO | 25 |
| 2.2.1 | Litología | 25 |
| 2.2.2 | Rasgos geomorfológicos | 25 |
| 2.2.3 | Clima | 26 |
| 2.2.4 | Red de drenaje | 27 |
| 2.2.5 | Usos del suelo | 27 |
| 2.3 | CARACTERÍSTICAS SOCIO-ECONÓMICAS Y SISTEMAS DE EXPLOTACIÓN | 27 |
| 2.4 | MASAS DE AGUA | 29 |
| 3 | ANTECEDENTES | 31 |
| 3.1 | LOS COMPUESTOS | 31 |
| 3.1.1 | Terbutilazina | 31 |
| 3.1.2 | Terbumeton | 33 |
| 3.1.3 | Terbutrina | 35 |
| 3.1.4 | Aplicación y Forma de actuación en la planta | 36 |
| 3.1.5 | Uso | 36 |
| 3.2 | OBJETIVO DEL HERBICIDA: CÓMO INTERVIENE | 38 |
| 3.2.1 | Procesos destacados | 38 |
| 3.2.2 | Potencial contaminante y degradación | 40 |
| 3.3 | NORMATIVA | 42 |
| 3.4 | REVISIÓN LITERATURA INTERNACIONAL | 43 |
| 3.4.1 | Lixiviación | 43 |
| 3.4.2 | Efectos en seres vivos | 46 |
| 3.4.3 | Medidas | 49 |
| 3.5 | NOTICIAS DE PRENSA | 51 |



| | | |
|------------|--|------------|
| 4 | <i>METODOLOGÍA</i> | 53 |
| 5 | <i>ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE DATOS</i> | 59 |
| 5.1 | <i>AGUAS SUPERFICIALES</i> | 64 |
| 5.1.1 | Río Vinalopó | 64 |
| 5.1.2 | La Albufera y Barrancos (Bco. Picassent) | 68 |
| 5.1.3 | Tramo final del río Júcar | 74 |
| 5.1.4 | Río Belcaire y Marjal de Almenara | 84 |
| 5.1.5 | Río Turia | 85 |
| 5.1.6 | Río Monegre | 87 |
| 5.1.7 | Tramo Final del Río Mijares y Río Veo | 89 |
| 5.1.8 | Río Serpis | 96 |
| 5.2 | <i>AGUAS SUBTERRÁNEAS</i> | 98 |
| 5.2.1 | Plana de València Sur | 98 |
| 5.2.2 | Plana de València Norte | 106 |
| 5.2.3 | Planas de Sagunt y Castellón | 112 |
| 5.2.4 | Zona de la Safor | 119 |
| 5.2.5 | La Mancha Oriental | 122 |
| 6 | <i>SÍNTESIS DEL ANÁLISIS Y PROPUESTA DE MEDIDAS</i> | 125 |
| 6.1 | <i>SÍNTESIS DE AGUAS SUPERFICIALES</i> | 125 |
| 6.2 | <i>SÍNTESIS AGUAS SUBTERRÁNEAS</i> | 127 |
| 6.3 | <i>PROPUESTA DE MEDIDAS</i> | 131 |
| 7 | <i>RESUMEN Y CONCLUSIONES</i> | 135 |
| 8 | <i>LINEAS FUTURAS</i> | 141 |
| 9 | <i>REFERENCIAS</i> | 143 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| <i>Figura 1. Demarcaciones Hidrográficas de España. Fuente: PH Júcar 2009-2015</i> | 23 |
| <i>Figura 2. Delimitación de sistemas intercomunitarios, intracomunitarios y mixtos. Fuente: PH Júcar 2009-2015</i> | 24 |
| <i>Figura 3. Agrupaciones litológicas de la CHJ. Fuente: PH Júcar 2009-2015</i> | 25 |
| <i>Figura 4. Precipitaciones en la CHJ. Fuente: PH Júcar 2009-2015</i> | 27 |
| <i>Figura 5. Sistemas de explotación de la CHJ</i> | 28 |
| <i>Figura 6. Masas de agua superficial de categoría río de la CHJ. Fuente: PH Júcar 2009-2015</i> | 29 |
| <i>Figura 7. Masas de agua subterránea de la CHJ. Fuente: PH Júcar 2009-2015</i> | 30 |
| <i>Figura 8. Formulaciones del herbicida terbutilazina usadas en cítricos. Fuente: (Gómez de Barreda, 1999)</i> | 36 |
| <i>Figura 9. Evolución del uso de herbicidas en España. Fuente: MAPAMA</i> | 37 |
| <i>Figura 10. Evolución del uso de glifosato y terbutilazina en España. Fuente: MAPAMA</i> | 37 |
| <i>Figura 11. Procesos experimentados por los herbicidas en el suelo. Fuente: (Gómez de Barreda, 1999)</i> | 41 |
| <i>Figura 12 Parámetros físico-químicos de las triazinas. Fuente:(Tomlin, 1994) y (Gómez de Barreda, 1999)</i> | 41 |
| <i>Figura 13. Características físico-químicas de las muestras de suelos</i> | 44 |
| <i>Figura 14. Porcentaje de herbicida recuperado del suelo</i> | 45 |
| <i>Figura 15. Propiedades de los herbicidas utilizados en el ensayo</i> | 45 |
| <i>Figura 16. Cangrejo rojo americano</i> | 47 |
| <i>Figura 17. Hongos utilizados en el estudio</i> | 50 |
| <i>Figura 18. Recorte de Levante-EMV sobre la contaminación por TBA en Chiva</i> | 52 |
| <i>Figura 19. Recortes de prensa de Ribera Express y Levante-EMV sobre contaminación por DSTBM en Alzira</i> | 52 |
| <i>Figura 20. Esquema del análisis global</i> | 54 |
| <i>Figura 21. Esquema del análisis tramo/zona</i> | 55 |
| <i>Figura 22. Esquema del análisis de las causas de la contaminación</i> | 56 |
| <i>Figura 23. Distribución de la terbutilazina en la CHJ</i> | 59 |
| <i>Figura 24. Distribución de la terbutilazina-desetil en la CHJ</i> | 60 |
| <i>Figura 25. Distribución de la terbumeton-desetil en la CHJ</i> | 60 |
| <i>Figura 26. Distribución de la terbutilazina en la CHJ</i> | 61 |
| <i>Figura 27. Distribución de la terbutilazina-desetil en la CHJ</i> | 61 |
| <i>Figura 28. Distribución de la terbumeton-desetil en la CHJ</i> | 62 |
| <i>Figura 29. Análisis global de las zonas contaminadas por los diferentes compuestos en aguas superficiales</i> | 63 |

| | |
|---|----|
| <i>Figura 30. Análisis global de las zonas contaminadas por los diferentes compuestos en aguas subterráneas</i> | 63 |
| <i>Figura 31 Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en el río Vinalopó</i> | 64 |
| <i>Figura 32. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del río Vinalopó</i> | 64 |
| <i>Figura 33. Evolución de la TBA en el río Vinalopó</i> | 65 |
| <i>Figura 34. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBA en el río Vinalopó</i> | 65 |
| <i>Figura 35. Evolución de la concentración de DSTBA en los puntos de muestreo del río Serpis</i> | 66 |
| <i>Figura 36. Evolución de la DSTBA en el río Vinalopó</i> | 66 |
| <i>Figura 37. Localización de la Acequia del Rey</i> | 67 |
| <i>Figura 38. Bco de Picassent</i> | 69 |
| <i>Figura 39. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en L'Albufera.</i> | 69 |
| <i>Figura 40. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo de L'Albufera</i> | 70 |
| <i>Figura 41. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo de L'Albufera.....</i> | 71 |
| <i>Figura 42. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBA en L'Albufera</i> | 71 |
| <i>Figura 43. Evolución de la concentración de DSTBA en los puntos de muestreo de L'Albufera</i> | 72 |
| <i>Figura 44. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBM en L'Albufera</i> | 73 |
| <i>Figura 45. Evolución de la concentración de DSTBM en los puntos de muestreo de L'Albufera</i> | 73 |
| <i>Figura 46. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en el río Júcar</i> | 75 |
| <i>Figura 47. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del tramo final del Júcar.....</i> | 76 |
| <i>Figura 48. Evolución de la TBA en el tramo final del Júcar.....</i> | 77 |
| <i>Figura 49. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBA en el río Júcar.....</i> | 77 |
| <i>Figura 50. Evolución de la concentración de DSTBA en los puntos de muestreo del tramo final del Júcar.....</i> | 78 |
| <i>Figura 51. Evolución de la DSTBA en el tramo final del Júcar.</i> | 79 |
| <i>Figura 52. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBM en el río Júcar.....</i> | 79 |
| <i>Figura 53. Evolución de la concentración de DSTBM en los puntos de muestreo del tramo final del Júcar.....</i> | 80 |
| <i>Figura 54. . Evolución de la DSTBM en el tramo final del Júcar</i> | 81 |
| <i>Figura 55. Gráficas de TBA en el río Júcar en los meses de octubre (derecha) y marzo (izquierda)</i> | 82 |
| <i>Figura 56. Gráficas de concentración de TBA por meses en puntos del Júcar</i> | 82 |

| | |
|--|------------|
| <i>Figura 57. EDAR de Carcaixent. Fuente: Google Earth.....</i> | <i>84</i> |
| <i>Figura 58. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en el río Belcaire y la marjal de Almenara.....</i> | <i>85</i> |
| <i>Figura 59. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del río Belcaire y la marjal de Almenara.....</i> | <i>85</i> |
| <i>Figura 60. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en el río Belcaire y la marjal de Almenara.....</i> | <i>86</i> |
| <i>Figura 61. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del río Turia.</i> | <i>86</i> |
| <i>Figura 62. Evolución de la TBA en el río Turia</i> | <i>87</i> |
| <i>Figura 63. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en el río Monegre</i> | <i>88</i> |
| <i>Figura 64. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del río Monegre</i> | <i>88</i> |
| <i>Figura 65. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en los ríos Mijares y Veo.....</i> | <i>89</i> |
| <i>Figura 66. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del tramo final del Mijares</i> | <i>90</i> |
| <i>Figura 67. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del Veo.....</i> | <i>90</i> |
| <i>Figura 68. Evolución de la TBA en el tramo final del Mijares</i> | <i>91</i> |
| <i>Figura 69. Evolución de la TBA en el río Veo</i> | <i>92</i> |
| <i>Figura 70. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBA en los ríos Mijares y Veo</i> | <i>92</i> |
| <i>Figura 71. Evolución de la concentración de DSTBA en los puntos de muestreo del Mijares....</i> | <i>93</i> |
| <i>Figura 72. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBM en los ríos Mijares y Veo</i> | <i>93</i> |
| <i>Figura 73. Evolución de la concentración de DSTBM en los ríos Mijares y Veo.</i> | <i>94</i> |
| <i>Figura 74. Localización de la EDAR de Almazora y Pantanet de Santa Quiteria. Fuente: Google Earth.....</i> | <i>95</i> |
| <i>Figura 75. Desembocadura del río Veo. Fuente: Google Earth.....</i> | <i>96</i> |
| <i>Figura 76. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en el río Serpis</i> | <i>96</i> |
| <i>Figura 77. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del río Serpis</i> | <i>97</i> |
| <i>Figura 78. Evolución de la TBA en el río Serpis</i> | <i>97</i> |
| <i>Figura 79. Puntos de muestreo de TBA en Plana de València sur y alrededores</i> | <i>98</i> |
| <i>Figura 80. Evolución de concentración de la TBA en el Pozo San Miguel y en el Pozo La Purísima.....</i> | <i>99</i> |
| <i>Figura 81. Evolución de concentración de la TBA en los pozos: Algadins, Font del Barret, Montesol y La Concepción.....</i> | <i>99</i> |
| <i>Figura 82. Evolución de concentración de la TBA en los pozos: Gandia y N1.....</i> | <i>100</i> |

| | |
|---|------------|
| <i>Figura 83. Evolución de concentración de la TBA en los pozos: Sondeo Las Salinas y Ayuntamiento</i> | <i>100</i> |
| <i>Figura 84. Puntos de muestreo de DSTBA en Plana de València sur y alrededores</i> | <i>101</i> |
| <i>Figura 85. Evolución de concentración de la DSTBA en los pozos: Algadins, Font del Barret, La Concepción y La Purísima</i> | <i>101</i> |
| <i>Figura 86. Evolución de concentración de la DSTBA en los pozos: Manantial de Massalavés, Gandia y N1</i> | <i>102</i> |
| <i>Figura 87. Evolución de concentración de la DSTBA en Sondeo Las Salinas</i> | <i>103</i> |
| <i>Figura 88. Puntos de muestreo de DSTBM en Plana de València sur y alrededores</i> | <i>103</i> |
| <i>Figura 89. Evolución de concentración de la DSTBM en los pozos: Algadins, Font del Barret, La Concepción y La Purísima</i> | <i>104</i> |
| <i>Figura 90. Evolución de concentración de la DSTBM en los pozos: Manantial de Massalavés, Gandia y N1</i> | <i>105</i> |
| <i>Figura 91. Evolución de concentración de la DSTBM en Sondeo Las Salinas.</i> | <i>105</i> |
| <i>Figura 92. Localización de puntos de muestreo en la Plana de València Norte y alrededores</i> | <i>107</i> |
| <i>Figura 93. Evolución de concentración de la TBA en los pozos: Hidra, S.A, Pedreta, La Pedrera y San Antonio.</i> | <i>107</i> |
| <i>Figura 94. Evolución de concentración de la TBA en los pozos: Llano de Cuarte y San Álvaro</i> | <i>108</i> |
| <i>Figura 95. Evolución de concentración de la TBA en los pozos: Finca La Foya, Sondeo Cervantes y Com. Reg La Sierra</i> | <i>109</i> |
| <i>Figura 96. Distribución de puntos de muestreo de DSTBA en Plana de València norte.....</i> | <i>109</i> |
| <i>Figura 97. Evolución de concentración de la DSTBA en el pozo San Antonio</i> | <i>110</i> |
| <i>Figura 98. Evolución de concentración de la DSTBA en los pozos Bovalar 10 y Polideportivo Catarroja.</i> | <i>110</i> |
| <i>Figura 99. Distribución de puntos de muestreo de DSTBA en Plana de València norte.....</i> | <i>111</i> |
| <i>Figura 100. Evolución de concentración de la DSTBM en el pozo San Antonio</i> | <i>111</i> |
| <i>Figura 101. Distribución de puntos de muestreo de TBA en Planas de Castellón y Sagunt.....</i> | <i>112</i> |
| <i>Figura 102. Evolución de concentración de la TBA en el pozo Fuente la Reina</i> | <i>113</i> |
| <i>Figura 103. Evolución de concentración de la TBA en el pozo Cap del Terme</i> | <i>113</i> |
| <i>Figura 104. Evolución de concentración de la TBA en los pozos Sagunt y CR Realengo</i> | <i>114</i> |
| <i>Figura 105. Evolución de concentración de la TBA en el pozo Sondeo Maladicha.....</i> | <i>114</i> |
| <i>Figura 106. Distribución de puntos de muestreo de DSTBA en Planas de Castellón y Sagunt</i> | <i>115</i> |
| <i>Figura 107. Evolución de concentración de la DSTBA en el pozo Fuente la Reina.....</i> | <i>115</i> |
| <i>Figura 108. Evolución de concentración de la DSTBA en los pozos Cap del Terme, n1 y Cañars.</i> | <i>116</i> |
| <i>Figura 109. Evolución de concentración de la DSTBA en el Sondeo Maladicha.</i> | <i>116</i> |
| <i>Figura 110. Distribución de puntos de muestreo de DSTBM en Planas de Castellón y Sagunt.</i> | <i>117</i> |

| | |
|--|------------|
| <i>Figura 111. Evolución de concentración de la DSTBM en el pozo Fuente la Reina.</i> | <i>117</i> |
| <i>Figura 112. Evolución de concentración de la DSTBM en los pozos Cap del Terme, n1 y Cañars.</i> | <i>118</i> |
| <i>Figura 113. Distribución de puntos de muestreo de TBA en la zona de la Safor y alrededores</i> | <i>119</i> |
| <i>Figura 114. Evolución de concentración de la TBA en el pozo La Galera.</i> | <i>119</i> |
| <i>Figura 115. Distribución de puntos de muestreo de DSTBA en la zona de la Safor y alrededores.</i> | <i>120</i> |
| <i>Figura 116. Distribución de puntos de muestreo de DSTBM en la zona de la Safor y alrededores</i> | <i>121</i> |
| <i>Figura 117. Distribución de puntos de muestreo de TBA en la Mancha Oriental.</i> | <i>122</i> |
| <i>Figura 118. Evolución de concentración de la TBA en el pozo Rafael Martín Sierra.</i> | <i>122</i> |
| <i>Figura 119. Distribución de puntos de muestreo de DSTBA en la Mancha Oriental.</i> | <i>123</i> |
| <i>Figura 120. Evolución de concentración de la DSTBA en el pozo Rafael Martín Sierra</i> | <i>123</i> |



Índice de tablas

| | |
|--|------------|
| <i>Tabla 1. Comparación características de los herbicidas.....</i> | <i>34</i> |
| <i>Tabla 2. Clasificación de pesticidas según el índice de GUS.....</i> | <i>40</i> |
| <i>Tabla 3. Concentración de cada compuesto y concentración global.</i> | <i>57</i> |
| <i>Tabla 4. Concentraciones de los 3 compuestos y total en Colonia de Santa Eulalia.</i> | <i>67</i> |
| <i>Tabla 5. Ocasiones en las que se ha superado el límite en Colonia de Santa Eulalia.</i> | <i>68</i> |
| <i>Tabla 6. Concentración total de los tres compuestos en Barranco de Picassent</i> | <i>74</i> |
| <i>Tabla 7. Concentración total de los tres compuestos en el río Júcar.</i> | <i>81</i> |
| <i>Tabla 8. Concentraciones en los meses de marzo (derecha) y octubre (izquierda) en puntos del río Júcar.....</i> | <i>83</i> |
| <i>Tabla 9. Concentración total de los tres compuestos en Pantanet de Santa Quiteria.....</i> | <i>94</i> |
| <i>Tabla 10. Concentración total de los tres compuestos en Clot mare de deu.....</i> | <i>95</i> |
| <i>Tabla 11. Valores máximos históricos en municipios.....</i> | <i>129</i> |
| <i>Tabla 12. Resumen de resultados de la terbutilazina.....</i> | <i>130</i> |
| <i>Tabla 13. Resumen de resultados de la desetil-terbutilazina</i> | <i>130</i> |
| <i>Tabla 14. Resumen de resultados del desetil-terbumeton.....</i> | <i>131</i> |

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La terbutilazina y el terbumeton, son herbicidas de la familia de las triazinas. Las triazinas son una familia de tres compuestos orgánicos, isómeros entre sí, cuya fórmula empírica es $C_3H_3N_3$. Se absorben principalmente a través de las raíces y son utilizadas, principalmente, en tratamientos de pre-emergencia y post-emergencia de la flora de avance en cultivos de cítricos.

Se encuentran entre los pesticidas más ampliamente usados desde 1950, la terbutilazina surgió como alternativa a la atrazina, que actualmente está prohibida en numerosos países debido a su persistencia y toxicidad. En la Unión Europea, la atrazina se prohibió mediante la Decisión de la Comisión de 10 de marzo de 2004, relativa a la no inclusión de la atrazina en el anexo I de la Directiva 91/414/CEE del Consejo y a la retirada de las autorizaciones de los productos fitosanitarios que contuvieran esta sustancia activa.

La terbutilazina está considerada la s-triazina más persistente en habitats superficiales. La s-triazina, también denominada 1, 3, 5-triazina, es un compuesto químico orgánico cuya fórmula es $(HCN)_3$. Se trata de anillos aromáticos heterocíclicos de seis miembros. Las s-triazinas y sus derivados son utilizados en una gran variedad de aplicaciones.

Por su parte, el terbumeton es una methoxytriazina que resulta mucho más persistente que la terbutilazina. Un grupo methoxy es el grupo funcional consistente en un grupo methyl ligado a oxígeno. Este grupo alkoxy, cadena de carbono e hidrogeno ligado a oxígeno, tiene la fórmula $O-CH_3$. El terbumeton fue prohibido en la Unión Europea mediante el Reglamento (CE) 2076/2002 de la comisión de 20 de noviembre de 2002.

Se han realizado estudios a largo plazo de alimentación en ratas, con las que el ser humano comparte un 90 % de adn, en los cuales se han observado efectos sobre los parámetros eritrocíticos (cantidad de glóbulos rojos) en las hembras, un aumento en la incidencia de lesiones no neoplásicas, es decir, de la masa normal de los tejidos, en el hígado, los pulmones, la glándula tiroides y los testículos, así como una ligera ralentización del aumento de peso corporal. Sin embargo, pese a estos efectos adversos, no existen pruebas concluyentes de que sean cancerígenas o mutagénicas.

La Organización Mundial de la Salud cataloga la terbutilazina como “pesticida sin peligro agudo” y el terbumeton como “moderadamente peligroso”. Ambas sustancias han sido incluidas, por un lado, en la European Union Priority Pollutants List y por otro lado, también en la US Environmental Protection Agency’s List, junto a la atrazina, la simazina y la prometrina, todas ellas triazinas (EEA, European Environment Agency, 2011).

La contaminación de las aguas por compuestos xenobióticos, que son aquellos cuya estructura química en la naturaleza es poco frecuente o inexistente, debido a que son compuestos sintetizados por el ser humano en un laboratorio, como los pesticidas, se presenta como un problema medioambiental serio, con concentraciones sustanciales de pesticidas contaminando actualmente los recursos hídricos de Europa (Pino et al., 2012).

La presencia de estos herbicidas y sus derivados ha sido detectada tanto en aguas subterráneas, como superficiales de la Confederación Hidrográfica del Júcar, llegándose incluso a tener que cortar el abastecimiento de agua potable de algunos municipios de la Comunitat Valenciana.

Los principales problemas de contaminación de las aguas subterráneas consisten, por un lado, en la presencia de especies químicas de naturaleza orgánica e inorgánica, disueltas en el agua y, por otro lado, en la acumulación de dichos compuestos sobre la matriz sólida de los acuíferos. El origen de la contaminación se encuentra en algunos procesos naturales y especialmente en la actividad humana (Martín-Monerris and Marzal Domenech, 1999).

Teniendo en cuenta los problemas que estos herbicidas son capaces de causar en la salud humana, los incumplimientos y las detecciones que se han originado en aguas superficiales y subterráneas y de las cuales han contribuido a su difusión los medios de comunicación, se plantea como necesario el estudio de las concentraciones tanto de terbutilazina y terbumeton, como de sus productos de degradación, con el fin de determinar, en última instancia, si las aguas de abastecimiento urbano son idóneas para su consumo.

Por lo tanto, el objetivo principal de este estudio es poner de manifiesto la situación en la que se encuentran los productos terbutilazina, desetil-terbutilazina, terbumeton y desetil-terbumeton en las masas de agua que componen la Confederación Hidrográfica del Júcar.

El presente estudio persigue otros objetivos importantes para la correcta gestión de los recursos hídricos, que son, realizar un diagnóstico del estado actual y pasado de los compuestos en las masas de agua, determinar qué zonas se encuentran con problemas por alguno de estos compuestos en la actualidad (2016/17) y cuáles lo estuvieron en el pasado, determinar las posibles causas de contaminación de las aguas por estos compuestos, determinar la evolución futura previsible de dichas masas de agua, averiguar si son posibles las relaciones de las concentraciones entre los herbicidas y sus productos de degradación y analizar y proponer medidas correctoras y de vigilancia del estado actual, en caso de que fueran necesarias.

En los capítulos siguientes del presente estudio, se incluye, primero, una breve descripción del contexto territorial del ámbito de estudio, en este caso, la Confederación Hidrográfica del Júcar. Seguidamente, se incluyen los antecedentes del estudio, en donde se puede encontrar una descripción profunda de los compuestos analizados y la forma en la que actúan, la normativa por la que se rigen, una revisión de la literatura internacional al respecto y finalmente, noticias de prensa cuyos protagonistas han sido la terbutilazina y sus derivados y los derivados del terbumeton.

El siguiente capítulo, explica la metodología que se ha seguido en el presente estudio para realizar el diagnóstico de las masas de aguas y a continuación de este capítulo, se incluye el propio análisis y evaluación de los datos de muestreo de los herbicidas objeto de estudio. A continuación, se llega a la síntesis del análisis, acompañado de una propuesta de medidas para las masas que así lo necesiten.

Los dos últimos capítulos con contenido del presente estudio están dedicados, el primero de ellos, a un resumen global del documento, acompañado por las conclusiones extraídas del mismo y el segundo, a las líneas futuras de investigación que abre el presente estudio. Finalmente, se adjuntan las referencias que se han tomado a la hora de elaborar el presente documento.

2 ÁMBITO DE ESTUDIO: CONFEDERACIÓN HIDROGRÁFICA DEL JÚCAR (CHJ)

2.1 SITUACIÓN GEOGRÁFICA

El ámbito territorial de la CHJ está situado en el extremo central este de la Península Ibérica, donde se incluyen todas las cuencas hidrográficas que vierten sus aguas al mar Mediterráneo desde la desembocadura del río Segura hasta la del río Cenja, este último también está incluido.

La Demarcación Hidrográfica del Júcar limita con las demarcaciones del Ebro, del Segura, del Tajo, del Guadiana y del Guadalquivir. La superficie total del territorio es de 42.735 km² y se extiende dentro de cinco Comunidades Autónomas: Aragón, Castilla-La Mancha, Comunitat Valenciana y Región de Murcia.



Figura 1. Demarcaciones Hidrográficas de España. Fuente: PH Júcar 2009-2015

Por lo tanto, se considera que el marco del Plan Hidrológico de cuenca de la Demarcación Hidrológica del Júcar comprende que la competencia para iniciar la elaboración del Plan Hidrológico de cuenca es de la Confederación Hidrográfica del Júcar, único organismo de cuenca actualmente constituido, cuyo ámbito territorial es el descrito anteriormente e incluye las cuencas internas.

El ámbito territorial del Plan hidrológico de cuenca es el de la Demarcación Hidrográfica del Júcar, establecido en el Real Decreto 125/2007, de 2 de febrero, que excluye las cuencas internas de la Comunidad Valenciana, de acuerdo con la Sentencia del Tribunal Supremo de 20 de octubre de 2004.

El análisis y las determinaciones técnicas incluidas en el presente estudio, se han extendido al ámbito actual de la Confederación.

Dentro del ámbito de la Confederación Hidrográfica del Júcar, se consideran sistemas intercomunitarios aquellos cuyas cuencas se localizan mayoritariamente en varias comunidades autónomas (Mijares, Palancia y Los Valles, Turia, Júcar), estrictamente intracomunitarios aquellos que sólo presentan cuencas en la Comunitat Valenciana (Serpis, Marina Alta y Marina Baja), y se han denominado mixtos aquellos que incluyen claramente cuencas situadas en una sola comunidad autónoma y cuencas que atraviesan varias comunidades y resulta compleja su separación (Cenia-Maestrazgo y Vinalopó-Alacantí).



Figura 2. Delimitación de sistemas intercomunitarios, intracomunitarios y mixtos. Fuente: PH Júcar 2009-2015

2.2 MARCO FÍSICO

2.2.1 Litología

Las diferentes litologías existentes en la Confederación Hidrográfica del Júcar se han agrupado según el tipo litológico y su comportamiento hidrodinámico en los siguientes conjuntos. Alternancia de calizas, areniscas, arcillas, margas y calizas margosas, arcillas, margas y limos, arenas, gravas y conglomerados, arenas y gravas con contenido en arcilla Areniscas, calizas, dolomías y yesos, calizas y dolomías clasificadas, esquistos y pizarras, metamórficas e ígneas y volcánicas

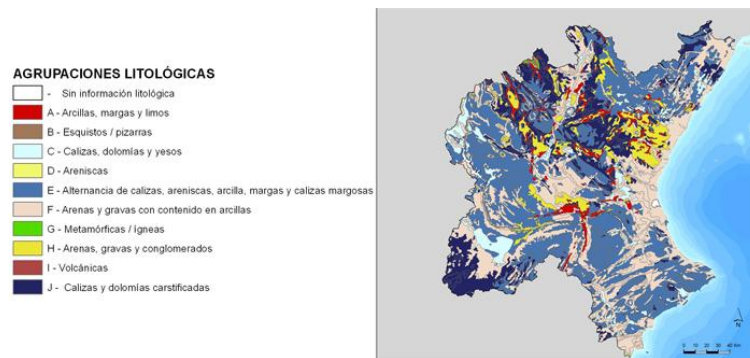


Figura 3. Agrupaciones litológicas de la CHJ. Fuente: PH Júcar 2009-2015

2.2.2 Rasgos geomorfológicos

Las principales características que se encuentran en el ámbito de la CHJ pueden agruparse en dos grandes ambientes. El primero, interior y montañoso, en el que por lo general las altitudes se encuentran por debajo de los 1000 metros y que cuenta con altitudes superiores a 1.500 metros, el pico más alto es el Peñarroya y asciende hasta 2.024 metros.

La principal cadena montañosa es el sistema Ibérico, el cual se extiende más allá del ámbito de estudio. El sistema Ibérico actúa como barrera para los frentes marinos, elevando las nubes cargadas de humedad para producir posteriormente la precipitación. Este sistema montañoso da lugar al nacimiento de ríos de capital importancia como son el Júcar, que da nombre a la

demarcación; el Turia y el Mijares. Estos tres ríos proporcionan en conjunto el 65% de la esorrentía media de toda la Confederación.

En la parte Sur y Suroeste de la demarcación se encuentra la parte final del sistema Bético, lugar de nacimiento de los ríos Serpis y Vinalopó.

El otro ambiente que se encuentra en el ámbito de la Confederación es la zona costera, constituida por la llanura costera, que es una plataforma aluvial que se extiende a lo largo de la franja litoral y está delimitada en la parte noroeste por el sistema Ibérico, en la parte oeste por la llanura continental y por el sur con el sistema Bético.

Proporciona un suelo rico en nutrientes que sostiene a la mayor parte de la producción agrícola de regadío del ámbito territorial de la CHJ, está caracterizada por el hecho de que más del 80% de la población total vive en esta franja costera

Por último, la zona de la Mancha es una superficie llana, con una altura media de 650 metros, situada entre los sistemas montañosos Ibérico y Bético. En esta llanura encontramos un acuífero de grandes dimensiones, conocido como el acuífero de la Mancha Oriental, que está conectado al río Júcar cuando éste atraviesa la llanura.

Las zonas húmedas más destacadas en cantidad y extensión son los llamados marjales. Son extensas llanuras de inundación alimentadas por aguas subterráneas y por aguas superficiales, aunque en menor medida. Actualmente, cuatro de ellos están incluidos en la lista RAMSAR (Convenio que contiene los humedales de importancia internacional, acordado en RAMSAR, Irán en 1971). Los cuatro humedales son L'Albufera de València, la marjal de Pego-Oliva, el Prat de Cabanes-Torreblanca y las Salinas de Santa Pola.

2.2.3 Clima

Sobre esta demarcación se desarrolla un clima mediterráneo, con veranos cálidos y secos y con inviernos suaves, con la excepción del fenómeno meteorológico conocido como "gota fría". La gota fría tiene una mayor probabilidad de ocurrencia en los meses de octubre y noviembre, consiste en la precipitación repentina de brucas lluvias y puede llegar a ser la causa en ciertas ocasiones de inundaciones devastadoras.

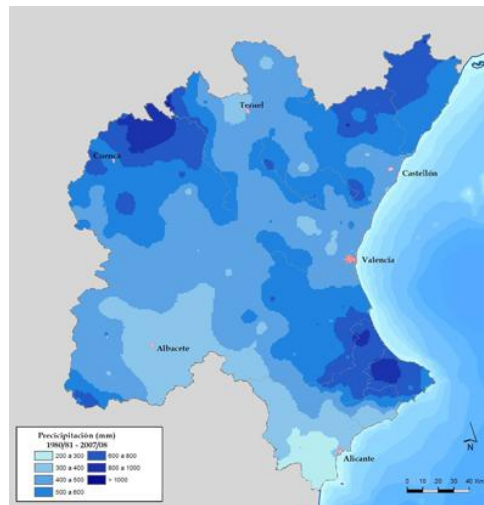


Figura 4. Precipitaciones en la CHJ. Fuente: PH Júcar 2009-2015

2.2.4 Red de drenaje

La red de drenaje está articulada básicamente por los ríos Cenia, Mijares, Palancia, Turia, Júcar, Serpis y Vinalopó, siendo los ríos Júcar y Turia los más importantes.

La aportación total de la red fluvial proviene mayoritariamente de la escorrentía subterránea, de ahí la importancia de las aguas subterráneas.

2.2.5 Usos del suelo

El uso del suelo predominante en la demarcación es el bosque y las zonas seminaturales, que ocupan el 50% del territorio. El siguiente uso mayoritario es el de zonas agrícolas de secano, que cubren un 36% del territorio, y tras este las zonas agrícolas de regadío con un 10%. Las zonas urbanas e industriales cubren un 3% del territorio y el 1% restante corresponde a humedales y superficies acuáticas.

2.3 CARACTERÍSTICAS SOCIO-ECONÓMICAS Y SISTEMAS DE EXPLOTACIÓN

La población permanente en la Demarcación Hidrográfica del Júcar es de 5.172.000 habitantes según datos del Instituto Nacional de Estadística en el año 2012, siendo la población total equivalente estimada de 5.697.000.

Las actividades humanas más relevantes en la cuenca son los servicios, la industria, la agricultura y la energía. El sector que aporta mayor Valor Añadido Bruto (VAB) al total (65%) es el sector servicios, siendo además el de mayor crecimiento anual. Una de las actividades a destacar dentro de este sector es el turismo.

El VAB aportado por la industria, tanto en valor como en su crecimiento, es el segundo sector en importancia (28% del VAB total), quedando prácticamente igualados los sectores de la agricultura (3%) y la energía (4%), con crecimientos nulos. Las actividades anteriores dan lugar a más de 2.300.000 puestos de trabajo, y esta cantidad presenta una tendencia al alza en los últimos años.

Los sistemas Turia, Júcar y Vinalopó-Alacantí son los que tienen mayor población total, mientras que los sistemas Marina Baja, Marina Alta y Cenia-Maestrazgo destacan por la importancia de la población estacional. El PHN divide la CHJ en 9 sistemas de explotación que vienen definidos en la siguiente figura.



Figura 5. Sistemas de explotación de la CHJ

2.4 MASAS DE AGUA

Las masas de agua que componen la Confederación Hidrográfica del Júcar se han dividido globalmente en masas de agua superficial y masas de agua subterráneas.

Las masas de agua superficial se clasifican en las categorías de ríos, lagos, aguas de transición y costeras. A su vez estas masas pueden ser subclasificadas según su naturaleza como naturales, artificiales o muy modificadas. Para la realización de este estudio se han tomado en consideración los ríos y humedales con posible contaminación.

Los ríos principales de la red hidrográfica son el Turia y el que da nombre a la demarcación, el Júcar, cuyos principales afluentes son el Cabriel, el Cañoles y el Magro. En un segundo plano podemos encontrar los ríos Cenia, Mijares, Serpis y Vinalopó. Los cauces de los ríos de la Confederación se caracterizan por fuertes sequías en verano e inundaciones en otoño.

Dentro de la Confederación Hidrográfica del Júcar se han definido 304 masas de agua en la categoría río, de las cuales 257 son ríos naturales, 43 son masas de agua muy modificadas y las 4 restantes son masas de agua artificiales.

En el sistema de ámbito de este estudio se localizan 16 masas de agua superficial con una longitud de unos 370 km.



Figura 6. Masas de agua superficial de categoría río de la CHJ. Fuente: PH Júcar 2009-2015

Las masas de agua subterránea que componen la Confederación Hidrográfica del Júcar son un total de 90, cubren una superficie total en el ámbito de la demarcación de 40.250 km² y varían dentro de un rango marcado por la masa de agua de la Mancha Oriental, que asciende a 7118 km², y por la de Xàbia, la cual apenas llega a los 10 km².

Ya que los sistemas de explotación están definidos según las cuencas hidrográficas, habrá masas de agua que pertenezcan a la vez a varios sistemas de explotación.



Figura 7. Masas de agua subterránea de la CHJ. Fuente: PH Júcar 2009-2015

3 ANTECEDENTES

En el presente capítulo trata los antecedentes del presente estudio, en donde se incluye una descripción profunda de los compuestos analizados y la forma en la que actúan, la normativa por la que se rigen, una revisión de la literatura internacional al respecto y finalmente, noticias de prensa cuyos protagonistas han sido la terbutilazina y sus derivados y los derivados del terbumeton.

3.1 LOS COMPUESTOS

3.1.1 Terbutilazina

La terbutilazina es una triazina sistémica con actividad herbicida residual, es un contaminante del tipo remante o persistente, de absorción radical y muy débilmente foliar, formulada como suspensión concentrada para aplicar al suelo en pulverización a baja presión.

Resulta efectiva en el control en preemergencia y poseemergencia temprana de monocotiledóneas (hoja estrecha) y dicotiledóneas (hoja ancha) anuales y se utiliza en el tratamiento de cítricos, maíz y frutales de pepita que necesitan atención durante todo el año para combatir la flora de avance.

Este herbicida se ha convertido en el mayor sustituto de la atrazina en muchos países de la Unión Europea desde hace más de una década. (P.M. Álvarez et al., 2016). Los herbicidas del tipo triazinas han estado entre los más ampliamente usados desde principios de los 1950s. (J. Velisek et al., 2014). De acuerdo con el Eurostat, en 2003, la terbutilazina estaba la sexta en el ranking de herbicidas más usados (4.3% del total) con una consumición anual en el continente europeo de 3624 toneladas (European Union Statistical Office, EUROSTAT, 2007).

La terbutilazina aún no está considerada un contaminante prioritario en el campo de política de aguas por la Unión Europea (Álvarez et al., 2016). Sin embargo, sí está considerado un contaminante emergente debido a su persistencia en aguas naturales (Navarro et al., 2004) y a su toxicidad en organismos acuáticos (López-Roldán et al., 2013; Palma et al., 2014)

La toxicidad aguda de la terbutilazina en experimentos en animales es baja y ha sido clasificada en la Categoría III de Toxicidad por efectos agudos causados por ingestión oral, exposición dermal e inhalación (US Environmental Protection Agency USEPA, 1995). Ha sido incluida en la European Union Priority Pollutants list y en la US Environmental Protection Agency's List (EEA, European Environment Agency, 2011).

La terbutilazina, según la OMS (OMS, 2003) no tiene un peligro agudo de toxicidad en humanos y según la EPA, es ligeramente tóxica. La EPA la considera no clasificable como carcinógeno humano. La terbutilazina es moderadamente irritante para los ojos y ligeramente irritante para la piel, pero no es un sensibilizante (Health and Safety Database, HSDB, 2013).

Respecto a su comportamiento en el medio ambiente, tiene una solubilidad baja en agua en comparación a otros contaminantes. Su persistencia en el suelo puede ser de extrema a ligera en función del tipo y de la composición del suelo, de los parámetros físico-químicos del mismo y de la cantidad de materia orgánica. Su movilidad en el suelo es media, su volatilidad muy baja y su capacidad de bioacumulación ligera.

En cuanto a la ecotoxicidad, es altamente tóxica y representa un peligro agudo para peces como la trucha y es medianamente tóxica en crustáceos y en aves. La toxicidad es ligera en insectos como la abeja, mediana en lombrices de tierra. En plantas como algas y helechos acuáticos y representa una toxicidad extrema a concentraciones tan bajas como 0.016 – 0.024 µg/l.

Ha sido detectado en aguas subterráneas de EEUU y en aguas superficiales en Suecia en estudios similares a este. En Suecia, se ha impuesto un límite máximo de residuos en aguas superficiales de 0.02 µg/l, mucho más restrictivo que el de la UE, o en Holanda, donde su límite es 0.19 µg/l y está entre los diez herbicidas problema que superan la norma eco-toxicológica para el agua.

El metabolito más destacado de la terbutilazina es el producido por desalquilación. La desalquilación es un proceso químico por el cual se suprime el radical alquilo de una molécula. Este producto de degradación se conoce como terbutilazina-desetil (Dousset et al., 1997).

Exposiciones crónicas a terbutilazina-desetil en estudios de carpas comunes y sus larvas, afecta a la supervivencia, crecimiento, desarrollo ontogenético y sistema antioxidante y causa cambios

patológicos en el caudal del riñón (Velisek et al., 2016). Una exposición crónica a desetil-terbutilazina en estudios del cangrejo rojo americano, afecta al perfil bioquímico, al sistema antioxidante, causa estrés oxidativo y cambios hispatológicos en la hepatopáncreas (Stara et al., 2016).

3.1.2 Terbumeton

El terbumeton es un herbicida del grupo químico de las triazinas, más concretamente una methoxy-triazina (Conrad et al., 2006), ya que en su composición alberga un radical de esta naturaleza. Este contaminante fue prohibido por la Ley 43/2002 de 20 de noviembre, de sanidad vegetal. La ley fue aplicada en 2003 y los últimos usos autorizados se concedieron en 2007.

Fue prohibido antes de establecer los límites permitidos en agua superficiales, por tanto el único límite de que se dispone es el establecido por la directiva europea de 0.1 $\mu\text{g/L}$ en aguas subterráneas y de consumo. Sin embargo en Holanda según la norma eco-toxicológica (MTR) no debe superar los 1.7 $\mu\text{g/L}$ en aguas superficiales, límite que a priori parece bastante laxo, en comparación a los establecidos para otros herbicidas.

Se ha usado habitualmente en el control selectivo de poáceas anuales y malezas de hoja ancha en cultivos perennes y caña y se formula mediante una suspensión concentrada en forma de polvo mojable.

Actúa siendo absorbido por las hojas y las raíces y su efecto es la inhibición del transporte de electrones en el fotosistema II. Es estable en medios neutros y soluciones débiles ácidas o alcalinas. Se hidroliza con ácidos y álcalis fuertes, especialmente a altas temperaturas, de este proceso se genera hidroxitriazina. En función del pH su vida media puede pasar de 29 días a más de año y medio.

Concentraciones de terbumeton han sido detectadas en algunos pozos dentro del área de cultivo de cítricos de València (Gómez Barreda et al., 1991, 1996). El terbumeton es más lixiviante y persistente que el resto de pesticidas más comúnmente usados en cítricos en la Comunidad Valenciana. (De Paz et al., 2006)

Este herbicida no ha sido tan ampliamente estudiado por la comunidad científica como la terbutilazina, pero de los ensayos analizados se extrae que es más peligroso que esta, ya que triplica su vida media. Posee una toxicidad aguda tanto por ingestión como inhalación y contacto dérmico. Está considerado como moderadamente peligroso por la OMS (OMS, 2003). Sus efectos son irritación leve en ojos y piel. No hay pruebas de que sea cancerígeno o mutagénico, ni que afecte al sistema endocrino.

Respecto a su comportamiento en el medio ambiente, tiene una solubilidad moderada en agua en comparación a otros contaminantes. Su persistencia en el suelo puede ser extrema, dependiendo del tipo de suelo y de la composición, los parámetros físico-químicos del mismo y de la cantidad de materia orgánica. Su movilidad en el suelo es de extrema a mediana y su volatilidad muy baja o nula. Sin embargo, no se tienen datos de su capacidad de bioacumulación.

Su producto de degradación más importante y contaminante es el desetil-terbumeton, más persistente y tóxico que el propio terbumeton.

A continuación, se adjunta una tabla resumen con los datos más importantes de la terbutilazina y el terbumeton, de forma que se pueda establecer una comparación entre ambas, de la que se extrae la conclusión de que el terbumeton es más peligroso medio-ambientalmente y para la salud humana que la terbutilazina.

| | TERBUTILAZINA | TERBUMETON |
|---------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| Prohibida | NO | SI |
| OMS | No peligro agudo | Moderadamente peligroso |
| EPA | Ligeramente tóxico | nd |
| Carcinogénica | NO | nd |
| Solubilidad | Baja | Moderada |
| Persistencia en suelos | Extrema-ligera | Extrema |
| Persistencia en agua-sedimento | Más persistente | nd |
| Movilidad | Mediana | Extrema-mediana |

Tabla 1. Comparación características de los herbicidas

3.1.3 Terbutrina

Se hace necesario tratar otro herbicida, perteneciente a la familia de las triazinas, como el terbumeton y la terbutilazina. Se trata de la terbutrina, un herbicida selectivo del grupo de las triazinas que se utiliza para el control de malezas, gramíneas y algunas plantas de hoja ancha. Su efecto más importante, es mediante la absorción radicular de las malezas sensibles, siendo transportado vía “xylema” hasta las hojas en donde interfiere en la acción fotosintética provocando la muerte de las plantas; es parcialmente absorbido también por el follaje.

En el aire la mayor parte de este compuesto se encuentra en la fase particulada, una pequeña fracción se encuentra como vapor, el cual puede reaccionar con radicales hidroxilo con una vida media aproximada de 3.1 horas. En el suelo es ligeramente móvil por lo tanto, no es de esperar que se produzca lixiviación. En este medio puede ser susceptible a la hidrólisis y a la biodegradación, presentando una vida media de 14 a 28 días. Su principal producto de degradación es la hidroxiterbutina, la cual es más móvil y persistente que la propia terbutrina.

En los cuerpos de agua puede adsorberse a los sólidos suspendidos y al sedimento o ser eliminado por hidrólisis y biodegradación, con una vida media estimada de 180 a 240 días. La volatilización desde la superficie del agua o suelo no es un destino ambiental importante para este herbicida. No se espera que se bioacumule en los organismos acuáticos.

La terbutrina, al igual que el terbumeton, fue prohibida por la Ley 43/2002 y debido a esto y a que su vida media y su persistencia en suelos es relativamente mucho más baja que la de los herbicidas analizados en este estudio, no ha sido detectada en las aguas de la Confederación Hidrográfica del Júcar salvo en ocasiones puntuales en el río Magro en Alcudia de Carlet y en el Paraje Clot de la Mare de Deu.

Debido a lo anteriormente expuesto, este herbicida no ha sido incluido finalmente en el análisis ni en la evaluación realizada en el presente estudio.

3.1.4 Aplicación y Forma de actuación en la planta

Los herbicidas pueden ser aplicados de diversas formas, que son:

- Al follaje: Aplicación sobre las hojas que se desean eliminar, puede realizarse de forma total, dirigida, en manchones o aplicaciones protegidas
- Al suelo: Pulverización del suelo con la dosis recomendada por el fabricante del compuesto, se puede realizar de forma total, en bandas o al platón.
- Al agua: Es la forma más empleada ya sea disuelto en agua de riego o sobre la lámina de agua.

Son numerosas las formulaciones de estos herbicidas con otras triazinas o con derivados de la urea. La degradación en aguas naturales depende de la presencia de sedimentos y de la actividad biológica y a priori, la concentración debería poderse reducir mediante tratamiento con carbón activo, pero no se consigue su total eliminación de las aguas.

En la siguiente imagen se pueden observar las principales mezclas que se emplean realmente en agricultura de estos herbicidas, de los cuatro “cócteles” que aparecen, únicamente el integrado por terbutilazina y glifosato está actualmente autorizado para su uso.

| |
|---|
| terbutilazina 15% + terbumetona 15% + atrazina 20% p/v SC |
| terbutilazina 15% + terbumetona 15% + terbutrina 20% p/v SC |
| terbutilazina 15% + terbutrina 35% p/v SC |
| terbutilazina 34,5 % + glifosato 18% p/v SC |

Figura 8. Formulaciones del herbicida terbutilazina usadas en cítricos. Fuente: (Gómez de Barreda, 1999)

3.1.5 Uso

A través de la página web del Ministerio de Agricultura, Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (MAPAMA) se puede acceder a una encuesta de comercialización de herbicidas e insecticidas. Como puede observarse en las gráficas adjuntadas a continuación, la terbutilazina es un herbicida que está cayendo en desuso en España, de hecho, es el herbicida del que más se ha reducido su uso en los últimos años, concretamente entre 2012 y 2013.

Sin embargo, se están potenciando otros productos que pueden ser igual o más peligrosos que la terbutilazina y que, pese a ser más conocidos por la comunidad internacional, como es el caso del glifosato, aumentan las toneladas de ellos que se usan cada año.

En España se utilizan 15,600 tn/año de herbicidas, de los cuales:

- Glifosato: 9,000 tn/año. Su uso va en aumento, ya supone más del 60% del total de toneladas de herbicidas consumidas al año.
- Terbutilazina: Clara reducción de su uso, pasando de 690 a 200 tn/año. Esto supone una reducción del 30% del total (500 tn/año).

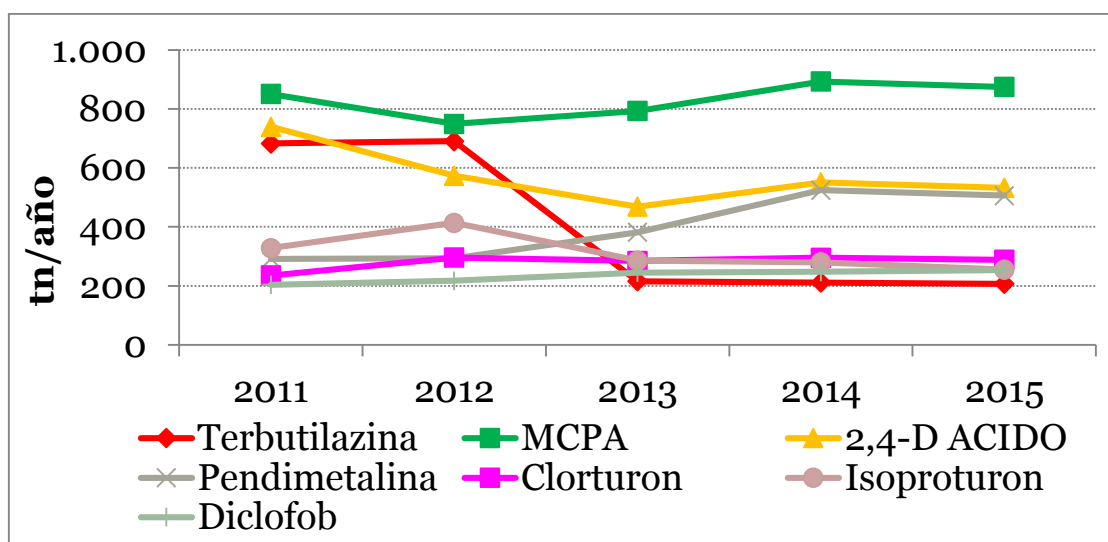


Figura 9. Evolución del uso de herbicidas en España. Fuente: MAPAMA

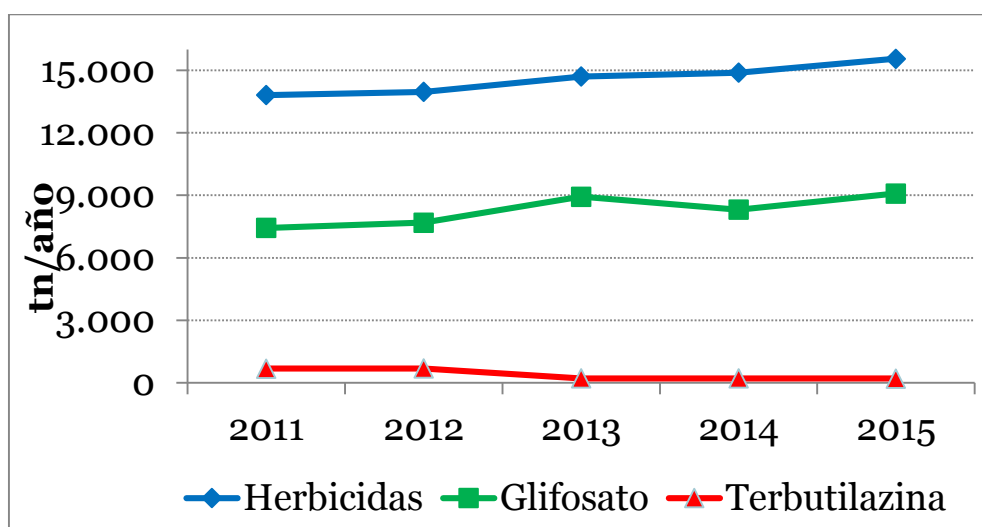


Figura 10. Evolución del uso de glifosato y terbutilazina en España. Fuente: MAPAMA

Por otro lado, el terbumeton y la terbutrina no aparecen en estas listas, ya que como se ha mencionado, fueron prohibidos en el año 2002 y las últimas autorizaciones de uso datan de 2007, es por esto que únicamente se detecta en las masas de agua de la Confederación el metabolito del terbumeton, el desetil-terbumeton.

3.2 OBJETIVO DEL HERBICIDA: CÓMO INTERVIENE

3.2.1 Procesos destacados

Una vez aplicado el herbicida, este percola hasta llegar al acuífero, atravesando diferentes zonas cada una con sus propias características físico-químicas y biológicas que provocan transformaciones en los contaminantes y que pueden suponer una atenuación o disminución de la concentración del contaminante. Los procesos más importantes son los siguientes:

El proceso de lixiviación está altamente relacionado con la **solubilidad** de los compuestos. Si todo el herbicida estuviera disuelto en el suelo, las moléculas tenderían a moverse hacia capas más profundas bien sea mediante arrastre por las aguas de riego o de lluvia o bien por difusión debido a gradientes de concentración. Estos dos procesos situarían al herbicida en capas inferiores fuera del alcance de las raíces de las malas hierbas, contribuyendo a la contaminación tanto del suelo como de los acuíferos por lixiviación.

La **adsorción** consiste en la adhesión a matrices sólidas de ciertas sustancias disueltas en un medio líquido. Aquellos herbicidas que quedan adsorbidos fuertemente al suelo son más persistentes ya que están protegidos frente a la evaporación y a la degradación tanto química como biológica, debido a sus uniones con los coloides del suelo.

Sin embargo, estas moléculas fuertemente adsorbidas no tendrán peligro de movilidad ni por lo tanto contaminación de acuíferos por percolación profunda, aunque en el caso de fenómenos erosivos, sí que son arrastradas al estar completamente unidas a las partículas del suelo

El parámetro K_{ow} es muy importante ya que relaciona la adsorción y la solubilidad. Representa la facilidad de un compuesto en disolverse en la fase orgánica (o la hidrofobicidad de un compuesto). A partir de esta constante se puede obtener el coeficiente de partición (K_p), el cual mide la tendencia de un compuesto a ser adsorbido en el suelo desde la fase líquida. En el

suelo, la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos aumenta con el contenido en carbono orgánico:

$$K_p = f_{co} \cdot K_{co}$$

Siendo K_{co} el coeficiente de partición de un suelo compuesto al 100% por carbono, que puede obtenerse mediante la siguiente ecuación:

$$K_{co} = 0.63 \cdot K_{ow}$$

Otro parámetro a tener en cuenta es la **presión de vapor**. Aquellos herbicidas con una alta constante de Henry, es decir, con una gran proporción del mismo en forma gaseosa, en los poros del suelo pueden pasar a la atmósfera si se dan las condiciones adecuadas. La constante de Henry se puede considerar un coeficiente de partición entre líquido y vapor. La presión de vapor y la constante de Henry pueden interrelacionarse a partir de la siguiente ecuación, donde P es la constante de vapor, H la constante de Henry y C la concentración del compuesto A:

$$P_A = H_A \cdot C_A$$

Una vez se ha alcanzado el equilibrio en el suelo entre las 3 fases, comienzan los procesos de degradación, bien sea química, fotoquímica o microbiana. Estos procesos, están muy influenciados por la temperatura y humedad del suelo. El tiempo medio que se emplea en la degradación de los compuestos se conoce como **vida media**.

La dosis de una sustancia o radiación que resulta mortal para la mitad de un conjunto de animales de prueba se representa como **DL₅₀**. Los valores de la DL₅₀ son usados con frecuencia como un indicador general de la toxicidad aguda de una sustancia.

El índice de **GUS** es un índice estandarizado que representa el potencial de peligrosidad de un contaminante en aguas subterráneas. El índice GUS se basa en la aplicación de una función obtenida a partir de valores de pesticidas detectados en aguas subterráneas y viene definido por la siguiente expresión:

$$GUS = \log t_{1/2} \cdot (4 - \log K_{oc})$$

En donde: $t_{1/2}$ es el tiempo de vida medio medido en días y K_{oc} es el coeficiente de adsorción.

A nivel orientativo, la siguiente tabla indica la clasificación de los contaminantes en función de su índice de GUS.

| Valor GUS | Tipo de pesticida | Potencial contaminante |
|-----------|-------------------|------------------------|
| >2,8 | Lixiviable | Alto |
| 1,8-2,8 | De transición | Medio |
| <1,8 | No lixiviable | Bajo |

Tabla 2. Clasificación de pesticidas según el índice de GUS

3.2.2 Potencial contaminante y degradación

Una vez aplicado uno de estos compuestos en el suelo, las triazinas son transportadas hasta los ecosistemas acuáticos por la escorrentía superficial desde los lugares de aplicación y pueden afectar negativamente a la salud de los organismos acuáticos. Las triazinas sistémicas con actividad herbicida, son de absorción radical y muy débilmente foliar y se traslocan a través del xilema hacia los puntos de acción. (Velisek et al., 2014)

Su objetivo principal es interferir la función clorofílica por inhibición de la transferencia de electrones en el receptor del fotosistema II en la reacción de Hill, y de la absorción de CO₂. De esta forma impide el desarrollo de las plantas con las que pretende acabar.

Posteriormente, una vez que el herbicida que las plantas no absorbe llega al suelo, se produce, por vía microbiana, una desmetilación de la cadena lateral y en el caso de la terbutilazina, una hidroxilación que resulta de la hidrólisis de los átomos de Cl, las plantas tolerantes la descloran rápidamente y convierten en hidroxiterbutilazina.

La cantidad de herbicida que queda en cada una de las 3 fases depende de su coeficiente de adsorción (Kd) y de su coeficiente de reparto en la fase gaseosa, determinado por la ley de Henry (KH). Por lo tanto, parte del herbicida se adsorbe a los coloides del suelo, parte queda en la solución disuelta del suelo y parte queda en el aire, en los poros del suelo.

A continuación se muestra una imagen en la que se observan las distintas formas en las que se puede transportar el contaminante en el medio natural y seguido a esta, los parámetros físico-químicos de cada uno de los compuestos analizados y de las triazinas más conocidas.

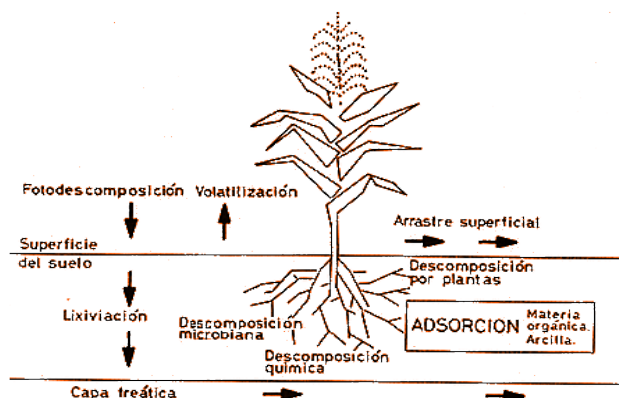


Figura 11. Procesos experimentados por los herbicidas en el suelo. Fuente: (Gómez de Barreda, 1999)

| | Solubilidad | Vida media | Adsorción | Volatilidad | K _{OW} | DL ₅₀ | GUS |
|---------------|-------------|------------|-----------|-------------|-----------------|------------------|------|
| | mg/l | días | ml/g | mPa | | mg/Kg | |
| atrazina | 33 | 60 | 100 | 0,0385 | 316,2 | 2000 | 3,55 |
| simazina | 6,2 | 90 | 150 | 0,0029 | 125,9 | 1200 | 3,56 |
| terbutilazina | 8,5 | 60 | 250 | 0,15 | 1096 | 1700 | 2,84 |
| terbumetona | 130 | 300 | 158 | 0,27 | 1097 | 651 | 4,46 |
| terbutrina | 22 | 42 | 2000 | 0,225 | 4466 | 2500 | 1,13 |

Figura 12 Parámetros físico-químicos de las triazinas. Fuente:(Tomlin, 1994) y (Gómez de Barreda, 1999)

Según los índices de GUS de los herbicidas estudiados, se puede deducir que el terbumeton (4.46) es el contaminante más peligroso de los abarcados en este estudio, la terbutilazina (2.84), pese a tener un valor mucho menor que el terbumeton, también está incluido en el grupo de mayor potencial contaminante de acuíferos por lixiviación atendiendo a dicho índice.

A la hora del tratamiento en las estaciones depuradoras de agua residual, su eliminación no es completa. Existen nuevas tecnologías de mayor eficacia, desde birreactores de membrana a otras de mayor coste como la osmosis reversa, la microfiltración o los procesos de oxidación avanzada.

Sin embargo, aplicar estas tecnologías supone un alto coste en el tratamiento del agua, coste que pocas empresas gestoras de servicios del agua están dispuestas a asumir. Aun así, no siempre se consigue alcanzar una mineralización completa del contaminante con estas técnicas. En consecuencia, se pueden acumular al final del proceso productos de transformación y de degradación persistentes, que en muchos casos pueden ser más perjudiciales que los compuestos de partida, como es el caso de la terbutilazina-desetil y el terbumeton-desetil.

3.3 NORMATIVA

Los pesticidas están considerados como contaminantes emergentes. Se entiende como tal todo contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. Gracias al desarrollo de nuevas tecnologías analíticas, ha sido posible la detección de estos contaminantes en el medio.

La creciente preocupación por el estado tanto químico y físico como biológico de las aguas, debido a la intensificación del uso de pesticidas y otros productos químicos en agricultura ha supuesto la elaboración de una serie de normas y leyes que tienen como fin la preservación del buen estado ecológico tanto de las masas de agua como de los ecosistemas que de ellas dependen.

La unión europea redactó e implantó la Directiva Marco del Agua (DMA), que tiene como objetivo establecer un marco para la protección de las aguas continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas. Su propósito ambiental es que para el año 2015 se debía de haber alcanzado el buen estado de los sistemas acuáticos de todos los países de la Unión. La Directiva Marco del Agua entró en vigor en el mes de diciembre del año 2000 tras cinco años de gestación.

La DMA, transpuesta a la legislación española mediante la Ley 62/2003, de 30 de diciembre, de medidas fiscales, administrativas y del orden social, que en su artículo 129 modifica el Texto Refundido de la Ley de Aguas (TRLA), aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, establece como instrumento principal para alcanzar sus objetivos los denominados planes hidrológicos de cuenca.

En materia de aguas superficiales, está en vigor el *Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre*, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.

Este RD establece una concentración máxima para la terbutilazina de 1 µg/L en aguas superficiales continentales y otras aguas superficiales. Este Real Decreto no establece límites para el terbumeton, aunque este compuesto fue prohibido por la Ley 43/2002 de sanidad vegetal.

En materia de aguas subterráneas, el parlamento europeo estableció la DIRECTIVA 2006/118/CE de 12 de diciembre de 2006 y su homólogo español, el Real Decreto 1514/2009, de 2 de octubre, por el que se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro. Estas normas de calidad ambiental han sido asumidas por el Plan Hidrológico del Júcar aprobado en 2016.

Los límites establecidos por la norma de calidad para las sustancias activas de los plaguicidas, incluidos los metabolitos y los productos de degradación y reacción, para evaluar el estado químico de una masa de agua subterránea o un grupo de masas de agua subterránea, fijan una concentración de 0,1 µg/l para cada sustancia y sus metabolitos y 0,5 µg/l para la suma de todos los plaguicidas detectados y cuantificados en el procedimiento de seguimiento.

Los productos de degradación de ambos herbicidas, la terbutilazina-desetil y el terbumeton-desetil tienen mayor polaridad y por tanto suponen un riesgo potencial para la contaminación de aguas subterráneas y superficiales, además de suponer una considerablemente más alta toxicidad (Loss et al., 2010).

El presente estudio pretende detectar en qué masas de agua de la Confederación Hidrográfica del Júcar se han superado dichos límites e investigar las causas de dicha contaminación, para así tratar de proponer medidas que ayuden a su eliminación del medio.

3.4 REVISIÓN LITERATURA INTERNACIONAL

3.4.1 Lixiviación

Leaching of terbumeton and terbumeton-desethyl from mini-columns packed with soil aggregates in laboratory conditions. (A. Conrad, O. Dedourge, R. Cherrier, M. Couderchet, S. Biagiанти. (2006))

En este estudio se analizó la lixiviación del terbumeton y el terbumeton-desetil en minicolumnas compactadas con agregados de suelo natural. Fueron utilizadas cinco muestras de la zona de Champagne (Francia) de suelos con diferentes parámetros físico-químicos. Las cinco muestras fueron empacadas a mano formando columnas de 50 mm en condiciones de laboratorio. A continuación se hizo percolar a través de las columnas una solución acuosa con terbumeton y

terbumeton-desetil y posteriormente se analizaron los efluentes recogidos usando HPLC-DAD (cromatografía líquida con detector de diodos).

Table 2
Physicochemical characteristics of the soil samples (A, B, C, D, and E)

| Soils | Bouy | | Nogent l'Abbesse | | Cernay-les-Reims | |
|--|------|------|------------------|------|------------------|--|
| | A | B | C | D | E | |
| Particle size distribution (% content of total soil) | | | | | | |
| <2 μm | 29.0 | 28.9 | 28.8 | 32.0 | 31.6 | |
| 2-63 μm | 36.6 | 30.6 | 27.1 | 17.2 | 15.2 | |
| 63-212 μm | 9.5 | 8.4 | 10.8 | 11.0 | 11.3 | |
| 212-600 μm | 6.8 | 11.1 | 14.5 | 18.8 | 25.4 | |
| >600 μm | 18.1 | 21.0 | 18.8 | 21.0 | 16.5 | |
| K ₂ O (mg l ⁻¹) | 264 | 342 | 340 | 287 | 255 | |
| CaCO ₃ (%) | 73.6 | 64.8 | 57.6 | 30.4 | 24.0 | |
| CEC (meq 100 g ⁻¹) | 9.2 | 10.3 | 12.9 | 14.1 | 15.6 | |
| Organic matter (%) | 3.6 | 4.2 | 5.9 | 2.8 | 3.5 | |
| Total nitrogen (%) | 0.19 | 0.19 | 0.23 | 0.12 | 0.16 | |
| Conductivity (mS cm ⁻¹) ^a | 2.53 | 2.53 | 2.53 | 2.69 | 2.70 | |
| pH ^a | 8.05 | 8.05 | 7.99 | 7.85 | 7.75 | |

^a Measured in a 0.01 M CaCl₂ solution; CEC: cation exchange capacity.

Figura 13. Características físico-químicas de las muestras de suelos

Los experimentos de lixiviación mostraron que ambos productos son moderadamente móviles. Desetil-terbumeton fue más móvil que terbumeton, posiblemente debido a su mayor polaridad. La proporción de materia orgánica afecta a la movilidad de los dos compuestos a través de las columnas de suelo y la lixiviación fue menor en los suelos que contenían mayor proporción de materia orgánica.

La composición de la solución de lixiviación (agua desionizada o solución de CaCl₂) no influye significativamente en el terbumeton o el terbumeton-desetil, pero sí que están fuertemente afectadas por la compactación del suelo.

La compactación produjo una liberación menos rápida de los compuestos, lo que sugiere que la descompactación puede haber contribuido a vías preferenciales a través de las columnas del suelo. Incrementando el tiempo de contacto entre terbumeton y suelos antes de la lixiviación se reduce la lixiviación del mismo, aumentando su persistencia en suelos. En efecto, el 76% del terbumeton fue liberado cuando comenzó la lixiviación, después de 15 horas de contacto, en cambio, se redujo hasta el 26% después de un tratamiento de envejecimiento de 360 horas.

Una proporción de terbumeton (entre 8 y 32 %) y terbumeton-desetil (entre 8 y 17 %) permaneció en los suelos. Unido a su alta estabilidad en suelos esto podría explicar en parte una lenta transferencia a lo largo de los años hacia las aguas subterráneas.

Table 3
Leachate recoveries of terbumeton (TER) and terbumeton-desethyl (TED) in soil column experiments

| Soils | | IA (µg) | UA (µg) | RA (µg) | CLA (µg) | $R_{leachate}$ (%) | $Q_{extract}$ (µg g ⁻¹) | $R_{extract}$ (%) | Recovery (%) |
|-------|-----|-----------|-----------|---------|----------|--------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------|
| A | TER | 2211 ± 35 | <LOD | 2211 | 1986 ± 8 | 90 | 0.279 ± 0.002 | 10.2 | 93 |
| | TED | 2006 ± 7 | <LOD | 2006 | 1850 ± 2 | 92 | 0.391 ± 0.014 | 7.8 | 97 |
| B | TER | 2341 ± 24 | <LOD | 2341 | 1882 ± 3 | 80 | 0.513 ± 0.002 | 19.6 | 86 |
| | TED | 1934 ± 5 | <LOD | 1934 | 1752 ± 2 | 91 | 0.251 ± 0.008 | 9.4 | 94 |
| C | TER | 2556 ± 66 | <LOD | 2556 | 1738 ± 6 | 68 | 0.775 ± 0.003 | 32.0 | 76 |
| | TED | 2112 ± 14 | <LOD | 2112 | 1759 ± 3 | 83 | 0.618 ± 0.021 | 16.7 | 91 |
| D | TER | 2199 ± 8 | <LOD | 2199 | 1907 ± 2 | 87 | 0.435 ± 0.01 | 13.3 | 92 |
| | TED | — | — | — | — | — | — | — | — |
| E | TER | 2084 ± 13 | 3.1 ± 0.1 | 2081 | 1908 ± 2 | 92 | 0.292 ± 0.001 | 8.3 | 95 |
| | TED | — | — | — | — | — | — | — | — |

IA: initial amount; UA: unretained amount by soil column before leaching; RA: retained amount; CLA: cumulative leachate amount; $R_{leachate}$: CLA/RA × 100; $Q_{extract}$: quantity of TER or TED extracted from soils columns; $R_{extract}$: ($Q_{extract} \times 250$)/RA; Recovery: (CLA + $Q_{extract} \times 250$)/RA × 100; LOD: limit of detection; TED: terbumeton-desethyl; TER: terbumeton; -: not realized.

Figura 14. Porcentaje de herbicida recuperado del suelo

Application of a GIS-AF/RF model to assess the risk of herbicide leaching in a citrus-growing area of the València Community, Spain. (José M. de Paz, José L. Rubio (2006))

Este estudio integra un modelo de factores de atenuación y de retardo basados en índices en un operados GIS para evaluar el riesgo de lixiviación de los herbicidas más comúnmente aplicados (glifosato, diurón, dicuat, bromacil, simazina, linuron, terbutilazina y terbumeton) en las huertas de cítricos de la Comunidad Valenciana. El modelo GIS fue aplicado a una región de 33800 ha localizada cerca de la ciudad de València.

Los datos de suelos y clima requeridos por el modelo fueron almacenados en un Arc/info GIS en el cual los algoritmos del modelo fueron integrados usando el lenguaje de programación AML. Se desarrolló una interfaz gráfica de usuario para facilitar el uso del modelo GIS.

Los mapas de simulación resultantes indican que terbumeton, bromacil y simazina tienen el mayor riesgo de lixiviación debido a su alta movilidad y su bajo coeficiente K_{oc} (32-158 mg/l).

Los herbicidas restantes son más fuertemente adsorbidos por las partículas de arcilla y la materia orgánica, por lo tanto minimizan el riesgo de lixiviación a través del perfil del suelo y hacia las aguas subterráneas.

| Herbicide | $T_{1/2}$ * (days) | K_{oc} ** (ml g ⁻¹) | GUS | Leaching risk |
|---------------|--------------------|-----------------------------------|-------|---------------|
| Terbumeton | 300 | 158 | 4.46 | High |
| Bromacil | 60 | 32 | 4.44 | High |
| Simazine | 60 | 130 | 3.35 | High |
| Terbutylazine | 60 | 250 | 2.85 | Moderate |
| Linuron | 60 | 400 | 2.49 | Moderate |
| Diuron | 90 | 480 | 2.58 | Moderate |
| Glyphosate | 47 | 24,000 | -0.64 | Low |
| Diquat | 1000 | 1,000,000 | -6.00 | Low |

** $T_{1/2}$: pesticide half life, ** K_{oc} : pesticide sorption coefficient, GUS: Groundwater Ubiquity Score.

Figura 15. Propiedades de los herbicidas utilizados en el ensayo

El ranking obtenido del potencial de lixiviación de los herbicidas analizados es como sigue, desde el mayor riesgo potencial hasta el menor: Terbumeton > bromacil > simazina > terbutilazina > diuron > linuron > glifosato > dicuat.

3.4.2 Efectos en seres vivos

Effects of terbuthylazine-desethyl, a terbuthylazine degradation product, on red swamp crayfish (Alzbeta Stara, Eliska Zuskova, Antonin Kouba, Josef Velisek. (2016))

Este estudio demuestra que concentraciones de terbutilazina o terbutilazina-desetil superiores a 0.1 µg/L constituyen un alto riesgo para organismos no objetivo que reciben los residuos sobrantes del uso de este herbicida.

La terbutilazina es una de las triazinas herbicidas más ampliamente usados. Esta, unida a uno de sus productos de degradación, la desetil-terbutilazina, son frecuentemente encontrados en cantidades que exceden el límite europeo de 0.1 µg/L establecido para ecosistemas acuáticos, ya que puede constituir un serio riesgo para organismos no objetivo.

Los efectos subcrónicos que produce la desetil-terbutilazina en concentraciones de 2.9 µg/L (concentraciones reales en el medio ambiente) y de 580 µg/L han sido objeto de investigación en una especie acuática no objetivo, el cangrejo rojo americano (*Procambarus clarkii*). Branquias e histopatología de la hepatopáncreas, alteraciones en los índices bioquímicos de hemocianina, daños oxidativos en la hepatopáncreas, cambios en el sistema antioxidante muscular y de la hepatopáncreas fueron recogidos en ambas concentraciones testadas después de 14 días de exposición.

Un periodo de recuperación de 14 días en agua libre de desetil-terbutilazina no fue suficiente para la restauración de los parámetros normales. Una exposición crónica a desetil-terbutilazina afecta al perfil bioquímica, al sistema antioxidante, causa estrés oxidativo y cambios hispatológicos en la hepatopáncreas del cangrejo rojo americano.

El cangrejo rojo se presenta como un buen bioindicador del impacto de la contaminación ya que los herbicidas se bioacumulan en los tejidos de caparazón y pinzas.



Figura 16. Cangrejo rojo americano

La consecuencia inmediata que desprende este artículo es que los herbicidas que se encuentren en aguas donde se encuentre este cangrejo van a pasar a la cadena trófica, con todas las consecuencias que esto conlleva.

Effects of the terbuthylazine metabolite terbuthylazine-desethyl on common carp embryos and larvae (Josef Velisek, Dalibor Koutnik, Eliska Zuskova, Alzbeta Stara (2015))

Este estudio evaluó la toxicidad de embriones y larvas de carpas comunes (*Cyprinus Carpio*). Basándose en la mortalidad, la concentración letal de desetil-terbutilazina fue estimada a los 31 días como $DL_{50} = 441.6 \mu\text{g/L}$.

Las carpas expuestas a concentraciones de desetil-terbutilazina de $1800 \mu\text{g/L}$ muestran menor peso y longitud a los 7 días de exposición en comparación con el grupo de control. A los 20 días de exposición a $900 \mu\text{g/L}$ de desetil-terbutilazina, las carpas mostraron menor peso y longitud en comparación con el grupo de control. La desetil-terbutilazina en concentraciones de 180, 900 y $1800 \mu\text{g/L}$ causa demora en el desarrollo ontogénico.

La actividad total de la enzima superóxido dismutasa fue significativamente menor en todos los grupos expuestos. La exposición a niveles de desetil-terbutilazina de 180 y $900 \mu\text{g/L}$ se ha asociado a alteraciones en el caudal del sistema tubular renal, incluyendo la separación por dilatación peritubular de las células epiteliales desde la lámina basal y desintegración autolítica focalizada en el epitelio tubular.

Exposiciones crónicas a terbutilazina-desetil afecta a la supervivencia, crecimiento, desarrollo ontogénico y sistema antioxidante y causa cambios patológicos en el caudal del riñón de las carpas comunes.

Biomonitoring short and long term exposure to the herbicide terbuthylazine in agriculture workers and in the general population using urine and hair specimens (Rosa Mercadante, Elisa Polledri, Pier Alberto Bertazzi, Silvia Fustinoni (2013))

El objetivo de este trabajo fue evaluar la exposición a corto y largo plazo a la terbutilazina en agricultores (12), residentes rurales (13) y residentes urbanos (17) utilizando muestras de orina y pelo.

Las muestras de orina fueron recogidas de dos formas distintas. En agricultores las muestras de orina fueron tomadas antes de la época de aplicación del herbicida (Febrero, U_0), a la hora de dormir del día de aplicación de la terbutilazina (Marzo-Mayo, U_1) y antes del siguiente turno de trabajo el día después de la aplicación de la terbutilazina (U_2). Las muestras de orina de residentes rurales y urbanos fueron tomadas durante la sesión de aplicación (U_e).

Las muestras de pelo fueron tomadas en todos los sujetos antes de la época de aplicación (Febrero, H_0) y al final de la temporada (Junio, H_1). Tanto la terbutilazina como su metabolito la desetil-terbutilazina fueron medidos por cromatografía líquida emparejada con detección de espectrometría. Desetil-terbutilazina fue encontrado únicamente en las muestras de orina, mientras que la terbutilazina fue detectada mayormente en el pelo.

En los agricultores, la desetil-terbutilazina no fue detectada en U_0 , pero la concentración aumenta hasta 1.81 y 2.94 $\mu\text{g/L}$ en las muestras U_1 y U_2 respectivamente. En los residentes rurales y urbanos desetil-terbutilazina no fue detectada en la orina.

En las muestras H_0 de residentes urbanos, no se detectó terbutilazina y las medias de concentración de terbutilazina en pelo de residentes rurales y agricultores fue de 0.01 ng/mg de pelo. En las muestras H_1 , las medias de terbutilazina fueron no detectado, 0.01 y 0.08 ng/mg de pelo en residentes urbanos, rurales y agricultores respectivamente.

3.4.3 Medidas

Insights into the removal of terbuthylazine from aqueous solution by several treatment methods (P. M. Álvarez, D. H. Quiñones, I. Terrones, A. Rey, F. J. Beltrán. Universidad de Extremadura (2016))

Este artículo pretende evaluar la eliminación del herbicida terbutilazina de soluciones acuosas por diferentes métodos, que son Carbón Activo (AC), Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT), UV₂₅₄/H₂O₂, ozonización simple, O₃/H₂O₂, Ozonización catalizada, oxidación fotocatalítica con TiO₂ y foto-ozonización con TiO₂

La terbutilazina fue adsorbida en AC y MWCNT siguiendo una pseudocinética de segundo orden e isothermas de Freundlich. Una prueba rápida de columna a pequeña escala mostró que la terbutilazina puede ser eliminada de soluciones por adsorción en AC mejor que la atrazina.

El tratamiento UV₂₅₄/H₂O₂ resultó excelente en la eliminación de terbutilazina primeramente debido a la capacidad de oxidación de los radicales hidroxilos ($K_{HO^{\cdot}}=3.3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) generado por fotólisis de H₂O₂. Como la concentración inicial de H₂O₂ fue incrementada desde 5 a 50 mg/L, la exposición a HO[·] por influencia de los rayos UV incrementó, haciendo el proceso más eficiente.

La ozonización simple puede llegar a la eliminación total de la terbutilazina pero el proceso es más lento ($k_{O_3}=15.4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a pH>4). El proceso de ozonización podría ser gratamente acelerado mejorando la generación de HO[·] a través de procesos de O₃/H₂O₂ y O₃/AC que además conducen a una mayor eficiencia del proceso en términos de utilización de ozono.

Se utilizaron dos muestras de nanopartículas de forma cristalina de TiO₂, una comercial y otra preparada en laboratorio, que catalizaron la eliminación de terbutilazina por fotocátalisis solar. En contraste, una muestra compuesta de MWCNT-TiO₂ no fue útil como catalizador en el proceso de foto-oxidación solar debido al barrido natural de HO[·] por MWCNT usados como apoyo.

Degradation of terbuthylazine, difenoconazole y pendimethalin pesticides by selected fungi cultures (A. P. Pino, C. Serrano, T. Pires, E. Mestrinho, L. Dias, D. Martins Teixeira, A.T. Caldeira (2012))

El objetivo de este estudio es evaluar la capacidad de los hongos *A. oryzae*, *P. brevicompactum*, *L. edodes* y *L. saksenae*, para la degradación de los pesticidas terbutilazina, difenoconazol y pendimentalin en lotes de cultivos líquidos. Estos pesticidas son contaminantes comunes de suelos y aguas y la terbutilazina está considerada la triazina más persistente en aguas superficiales.

A pesar de la relativamente alta persistencia de la terbutilazina, los resultados obtenidos en este trabajo muestran que las especies de hongos tienen una alta capacidad de biodegradación de este xenobiótico, comparando los resultados obtenidos con otros estudios similares. El mayor porcentaje de eliminación de un medio líquido fue conseguido por *A. oryzae* (~80%), aunque la mayor biodegradación fue alcanzada con *P. brevicompactum*. La mayor habilidad de *P. brevicompactum* para metabolizar la terbutilazina fue presumiblemente adquirida a través de una exposición crónica a la contaminación por este herbicida. *L. saksenae* pudo eliminar hasta el 99.5% del pendimentalin disponible en los lotes de cultivos líquidos.

Se ha probado que *L. edodes* es un hongo con un gran potencial biodegradante de pesticidas, especialmente difenoconazol y pendimentalin. Además, el producto de degradación desetil-terbutilazina fue detectado en el medio líquido con el hongo *L. edodes* en cultivos medianos, indicando la biodegradación de la terbutilazina por este hongo



Figura 17. Hongos utilizados en el estudio.

Las cepas de hongos investigadas han probado ser valorables como microorganismos activos de degradación de pesticidas, incrementando la eficiencia de los sistemas de biopurificación utilizados en las aguas residuales contaminadas por los xenobióticos analizados o por otros compuestos similares.

Ocurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four mediterranean rivers basins (J. Campo, A. Masiá, C. Blasco, Y. Picó (2013)).

La eliminación de contaminantes en las plantas de depuración de aguas puede ser incompleta, provocando su lanzamiento al medio ambiente. En este estudio se presentan los resultados de un ensayo con más de 40 pesticidas llevado a cabo en 2010 y 2011 en 16 EDARs de los ríos Ebro, Guadalquivir, Júcar y Llobregat.

En 2010, de los 43 compuestos analizados, 29 fueron detectados en los influentes y 28 en los efluentes, mientras que en 2011, de los 50 compuestos analizados 33 fueron detectados en los influentes y 34 en los efluentes. El rango en el que están los pesticidas va de 0.33 ng/L (terbumeton, 2011) hasta 2526.05 ng/L (diuron, 2010) en los influentes y de 0.25 ng/L (terbumeton, 2011) hasta 2821.12 ng/L (carbendazim, 2011) para los efluentes.

Respecto a las muestras de lodo, 11 pesticidas fueron detectados en 2010 y 24 en 2011 en concentraciones que llegaban hasta 25667.34 ng/g de peso seco.

La eficiencia de eliminación muestra que en 2010, el rango de eliminación varió desde -810% (chlorfenvinfos) hasta 93% (dimetoato) y en 2011, desde -4575% (diazinon) hasta 97% (chlorfenvinfos).

Todos estos datos confirman que la mayoría de los pesticidas son solo parcialmente eliminados durante los tratamientos secundarios e incluso terciarios más comúnmente utilizados en las EDARs, sugiriendo que estas pueden ser un importante foco de contaminación de los ríos.

3.5 NOTICIAS DE PRENSA

La prensa nacional se ha hecho eco del problema que suponen estos compuestos para el medio ambiente y la salud humana. Concretamente en la Comunitat Valenciana, se han publicado noticias de contaminación por terbutilazina y terbutilazina-desetil en Chiva y por terbumeton-desetil en Alzira.

En Marzo de 2009, el periódico Levante-EMV publicaba que un grupo de vecinos de la urbanización Carambolo en Chiva denunció a la fiscalía la presencia de terbutilazina en el agua

potable con la que se abastecían. La empresa Egevasa fue la encargada de realizar los análisis en la red pública de distribución.

El informe derivado del análisis, desvela que la concentración de terbutilazina era de 0.27 µg/L, casi tres veces superior al permitido por la normativa. Además de la urbanización Carambolo, también se encontraron en la misma situación los vecinos de Olimar y Atalaya de Levante.

En total la restricción afectó a más de 3000 vecinos. Ya en 2008 se detectó la contaminación por terbutilazina en varios puntos de la red de distribución que parte del pozo de San Álvaro y desde ese momento se declaró que el agua no era apta para el consumo humano, aunque la empresa distribuidora siguió cobrando los recibos como si surtieran a la población de agua potable.



Figura 18. Recorte de Levante-EMV sobre la contaminación por TBA en Chiva

Posteriormente, en Febrero de 2013 en Alzira, el periódico digital Riberaexpress.es publicaba que se detectó la presencia de terbumeton-desetil en el agua de consumo de este municipio y desde entonces mas de 50.000 vecinos sufrieron restricciones en el uso de agua potable.

Los análisis realizados aquel año, arrojaron unos valores de terbumeton-desetil que oscilaban entre 0.15 y 0.19 µg/L, concentraciones que superan los límites permitos para aguas de consumo. Además, este año, se constató que dichas concentraciones, lejos de remitir, iban en aumento, registrandose concentraciones de hasta 0.24 µg/L en la red pública de agua potable.



Figura 19. Recortes de prensa de Ribera Express y Levante-EMV sobre contaminación por DSTBM en Alzira

4 METODOLOGÍA

En el presente documento, se pretende poner de manifiesto la situación de los herbicidas terbutilazina y terbumeton en las masas de agua tanto subterránea como superficial que componen la Confederación Hidrográfica del Júcar. Para poder llevar a cabo este fin, se ha seguido una metodología específica que se describe en este capítulo.

Se parte de los datos de muestreo de los compuestos terbutilazina, desetil-terbutilazina y desetil-terbumeton. Se trata de tres documentos Excel en los que se recogen los datos relativos a la concentración de los tres compuestos en una serie de puntos y pozos localizados en las distintas masas de agua que componen la Confederación Hidrográfica del Júcar. Los datos de los que se disponen comprenden desde 2002 hasta 2017, no obstante, la gran mayoría vienen comprendidos entre 2013 y 2017, sobre todo en el caso de los productos de degradación.

A partir de estos datos, se han generado seis mapas utilizando el software Arc-Gis, en los que se diferencia entre aguas superficiales o subterráneas y en los cuales se representa cada uno de los compuestos. En tres se representan las masas de agua subterráneas y los pozos en los que se ha medido la concentración de cada compuesto analizado y en los otros tres las masas de agua superficiales con los puntos de muestreo de cada compuesto analizado.

Para la elaboración de los mapas, se han utilizado diferentes capas de formato SHAPE, compatibles con el software Arc-Gis. Todas las capas utilizadas se pueden descargar de la página web de la Confederación Hidrográfica del Júcar.

Las capas que han sido utilizadas para la realización del análisis son: a capa de masas de agua subterránea, capa de masas de agua superficial, capa de delimitación de cuencas hidrográficas, capa de puntos de vertidos autorizados por la Confederación Hidrográfica del Júcar y las capas de puntos de muestreo, de las cuales, a partir de los documentos Excel anteriormente mencionados, se ha elaborado una capa SHAPE por compuesto y en función de si se trataba de pozos subterráneos o de puntos de toma de muestras superficial.

Una vez realizados estos mapas y partir de ellos, se ha llevado a cabo un primer análisis global de la situación. De este análisis se han delimitado las zonas geográficas que podrían

encontrarse con problemas de contaminación por alguno de los compuestos y se ha realizado una división de la Confederación en zonas de estudio, agrupando grupos de acuíferos con comportamientos parecidos y relacionando ríos y humedales en caso de encontrarse muy próximos entre ellos o interrelacionados, como es el caso de L'Albufera y los barrancos que en ella desembocan.

La siguiente figura representa gráfica y esquemáticamente la metodología aplicada en el análisis global realizado en el presente estudio. Por un lado, en ella se puede observar, a modo de ejemplo, para aguas superficiales, cómo se realiza el análisis del primer mapa generado, con los puntos donde se ha detectado, en este ejemplo, la terbutilazina. Por otro lado, y correlacionado con el mapa anterior, se encuentra el mapa de las primeras conclusiones obtenidas, que en este ejemplo son las masas de agua superficial que serán objeto de análisis específico y detallado.

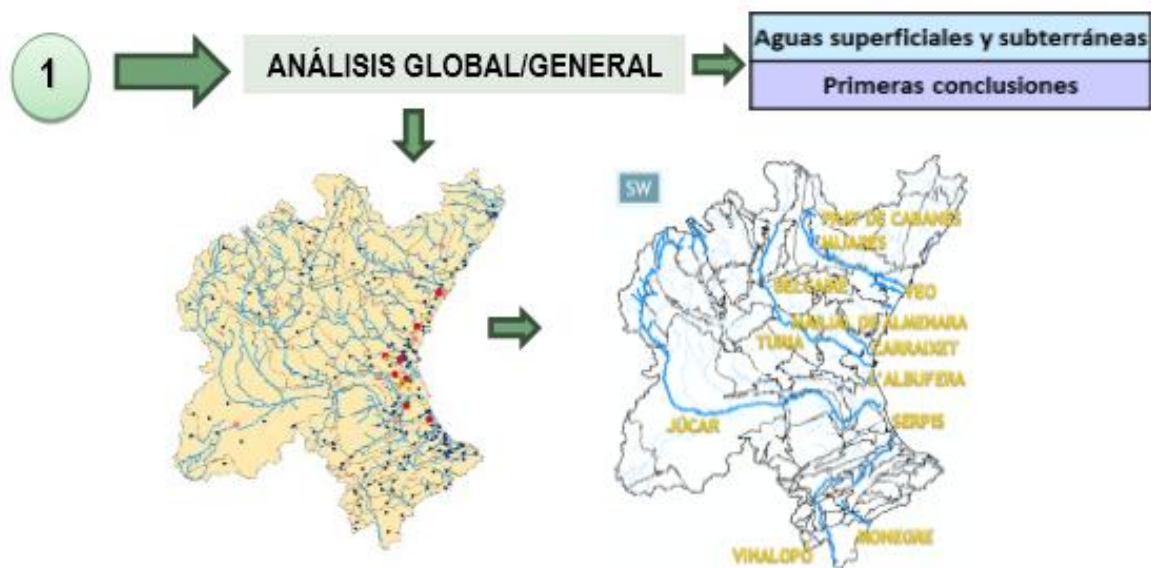


Figura 20. Esquema del análisis global

De esta forma se llega al inicio del segundo análisis, más específico, el cual se centra en cada acuífero o río con problemas.

El segundo análisis comienza analizando las masas de agua subterránea, para lo cual se han realizado las gráficas correspondientes a la evolución temporal de la concentración de cada compuesto. Estas gráficas indican en qué momento se han producido las mayores concentraciones de contaminación de estos compuestos, por tanto, en ellas se representa la concentración de compuesto a lo largo del tiempo.

Posteriormente, se ha realizado una segunda división, esta vez dentro de cada acuífero, en zonas, dependiendo de la concentración de cada pozo. De esta forma se obtiene una visión integral de la situación en cada acuífero, en la que cada acuífero o grupo de acuíferos queda dividido en zonas potencialmente contaminadas o no contaminadas. Esta división pretende facilitar la identificación de las causas de la contaminación.

A continuación, se han extraído conclusiones que pretenden explicar y justificar el estado de las masas de agua subterránea y se ha obtenido un diagnóstico de la situación pasada y actual, en el que se incluye una tabla indicando los valores máximos registrados y los municipios afectados por ello, dicha tabla se encuentra en el capítulo correspondiente.

La siguiente figura representa gráficamente, a modo de resumen, la metodología aplicada en el análisis de tramos o zonas. En el ejemplo que se expone, se muestra la masa de agua subterránea Plana de València. Se muestra una gráfica que representa la evolución temporal y la fluctuación anual de desetil-terbutilazina en el denominado Pozo Gandia, a partir de las cuales se ha realizado la división en zonas del acuífero y se han extraído las zonas con contaminación, pasada o actual, de esta masa de agua subterránea, como puede observarse en la representación del acuífero de la figura. A continuación, en caso de que así se requiriese, se han realizado una propuesta de medidas de corrección.

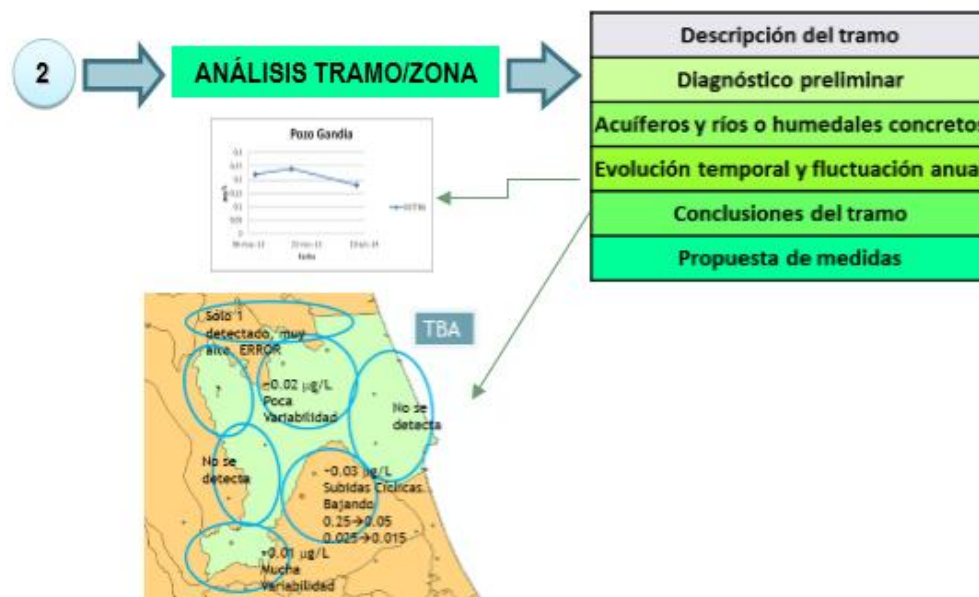


Figura 21. Esquema del análisis tramo/zona

Una vez realizado el análisis en profundidad de los acuíferos, se ha continuado estudiando la situación pasada y actual de los ríos y principales humedales de la Confederación Hidrográfica del Júcar. La metodología en este caso empieza de forma similar al procedimiento seguido con los acuíferos, es decir, realizando gráficas de evolución temporal de concentración de cada uno de los compuestos en cada punto en el que se han obtenido muestras.

A continuación, se han elaborado otras gráficas, en la que se representa la evolución de la concentración de cada uno de los compuestos sobre la longitud de cada uno de los ríos. Con esta gráfica se ha podido determinar en qué zonas geográficas y a qué altura del río se producen las mayores concentraciones y de esta forma se puede tratar de deducir la procedencia de la contaminación.

Posteriormente se ha tratado de determinar la procedencia de la contaminación en cada masa de agua superficial a partir de la gráfica anterior y el mapa de distribución de vertidos autorizados por la Confederación Hidrográfica del Júcar y con la ayuda, en muchos casos, de la aplicación Google Earth, muy útil para encontrar posibles causas de contaminación y para obtener una visión aproximada del entorno que se trata de analizar. En la siguiente figura queda representado gráficamente como se ha realizado este diagnóstico en el caso del río Vinalopó,

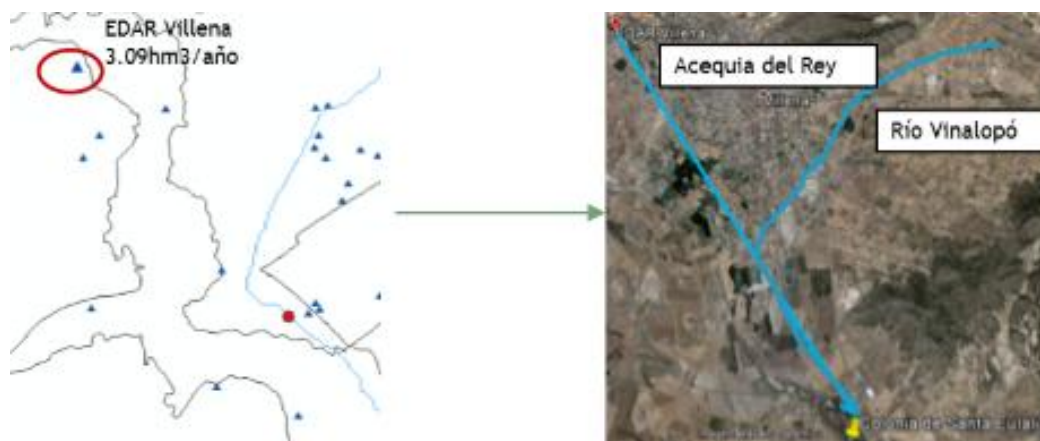


Figura 22. Esquema del análisis de las causas de la contaminación

Se ha realizado un diagnóstico de la situación actual y pasada de cada masa de agua superficial analizada, indicando si ha habido problemas de contaminación o si los hay actualmente. Para ello se han realizado unas tablas, las cuales indican la concentración de cada compuesto y la

concentración global suma de los tres compuestos, para así comprobar si la sinergia entre los contaminantes puede provocar problemas de contaminación en los ecosistemas acuáticos.

A modo de ejemplo, se muestra a continuación, la tabla correspondiente a la concentración media y la última medición en el río Vinalopó.

| Media Anual | Colonia de Sta Eulalia | Última medición | Colonia de Sta Eulalia |
|---|------------------------|---|------------------------|
| TBA ($\mu\text{g/L}$) | 0,261 | TBA ($\mu\text{g/L}$) | 1 |
| DSTBA ($\mu\text{g/L}$) | 0,016 | DSTBA ($\mu\text{g/L}$) | 0,05 |
| DSTBM ($\mu\text{g/L}$) | 0 | DSTBM ($\mu\text{g/L}$) | 0 |
| Total ($\mu\text{g/L}$) | 0,377 | Total ($\mu\text{g/L}$) | 1,05 |

Tabla 3. Concentración de cada compuesto y concentración global.

A continuación, se han determinado las masas de agua en las que se ha detectado que la concentración de alguno de los compuestos, o de la acción conjunta, podría suponer un impacto negativo sobre el medio ambiente o la salud humana.

Finalmente, se ha realizado una propuesta de medidas preventivas y correctoras cuyo fin es la preservación de las masas en correcto estado o la eliminación total o parcial de la contaminación, para ello se han tenido en cuenta los artículos científicos que analizan las medidas correctoras de contaminación por terbutilazina, desetil-terbutilazina, terbumeton y desetil-terbumeton, de los cuales se ha realizado un resumen en el capítulo de Antecedentes.

Teniendo en cuenta todas estas premisas, se han extraído las conclusiones finales del estudio, que intentan poner de manifiesto la situación en las que se encuentran las masas de agua de la Confederación Hidrográfica del Júcar con respecto a los compuestos terbutilazina y terbumeton y se han descrito unas posibles líneas de investigación futura, que continuarían ampliando la información obtenida en el análisis del presente estudio.

5 ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE DATOS

En este capítulo se procede a la realización de un análisis de los datos recabados con el fin de obtener un diagnóstico de la situación en la que se encuentran las distintas masas de agua que componen la Confederación Hidrográfica del Júcar.

Para ello se han realizado los correspondientes mapas de distribución de los puntos de muestreo de los diferentes compuestos. Para cada compuesto se han realizado dos mapas, uno de aguas subterráneas y otro de superficiales. En ellos se muestran puntos de diferentes colores y tamaños en función de la concentración del compuesto correspondiente.

Las siguientes figuras muestran los mapas de distribución de puntos de muestreo en las masas de agua superficial de la Confederación Hidrográfica del Júcar.

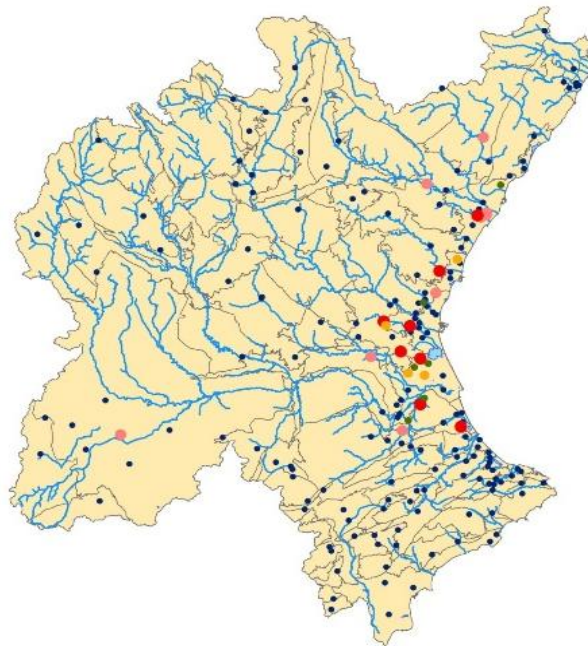


Figura 23. Distribución de la terbutilazina en la CHJ

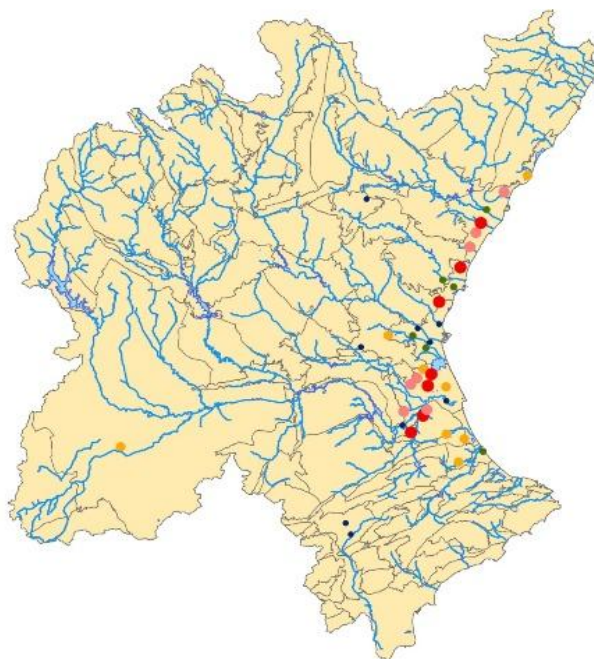


Figura 24. Distribución de la terbutilazina-desetil en la CHJ

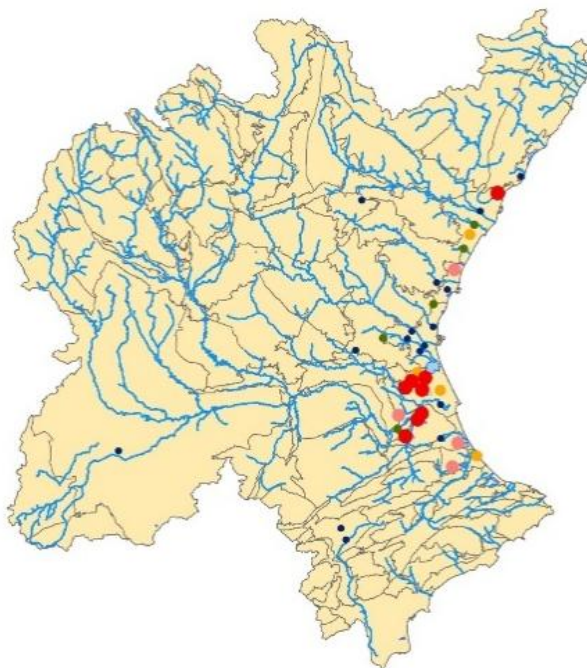


Figura 25. Distribución de la terbumeton-desetil en la CHJ

Las siguientes figuras muestran los mapas de distribución de puntos de muestreo en las masas de agua subterránea de la Confederación Hidrográfica del Júcar.

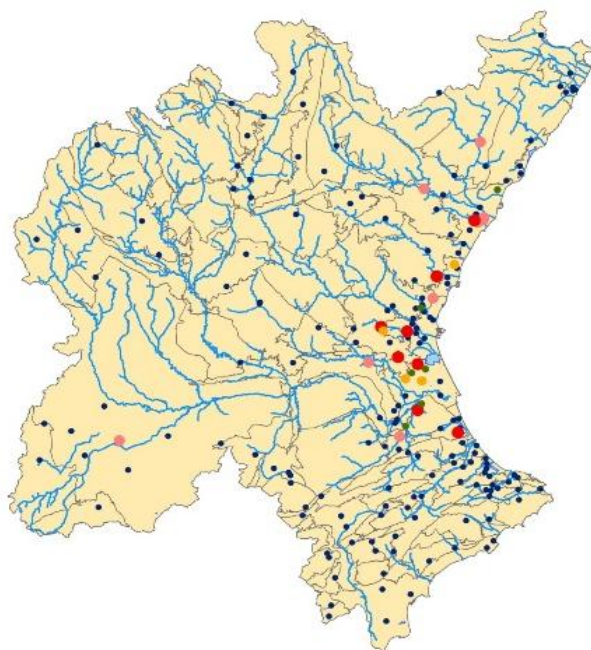


Figura 26. Distribución de la terbutilazina en la CHJ

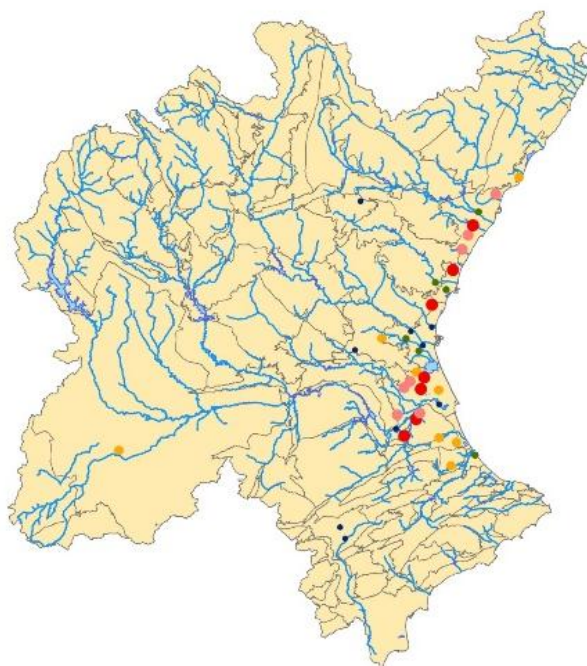


Figura 27. Distribución de la terbutilazina-desetil en la CHJ

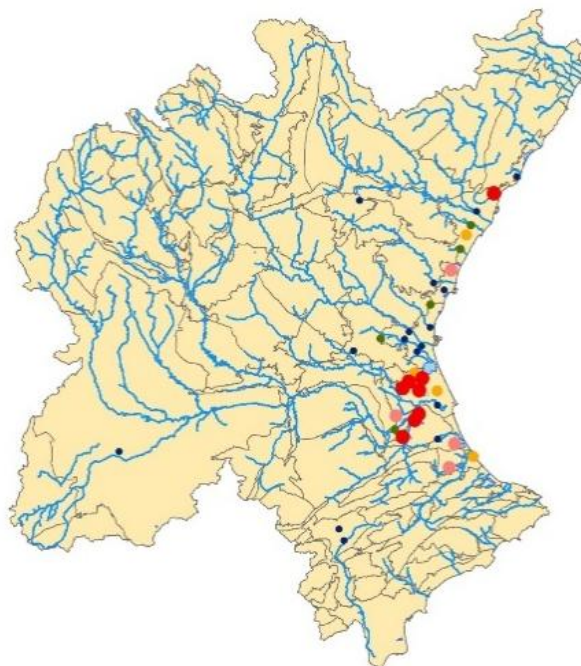


Figura 28. Distribución de la terbumeton-desetil en la CHJ

Una vez realizados los mapas de distribución de las redes de muestreo de los diferentes compuestos, se procede a detectar qué zonas están contaminadas, para proceder a su análisis detallado. A modo de análisis global, separando aguas subterráneas y superficiales, se han detectado, para las subterráneas, cinco zonas contaminadas, en las cuales se han agrupado algunos acuíferos y respecto a las superficiales, se han analizado detalladamente los ríos y humedales en los cuales se ha detectado alguno de los compuestos contaminantes.

En aguas superficiales se han analizado las masas, Prat de Cabanes, los ríos Mijares, Veo y Belcaire, la Marjal de Almenara, el barranco de Carraixet, L'Albufera de València y los ríos Turia, Júcar, Serpis, Vinalopó y Monegre.

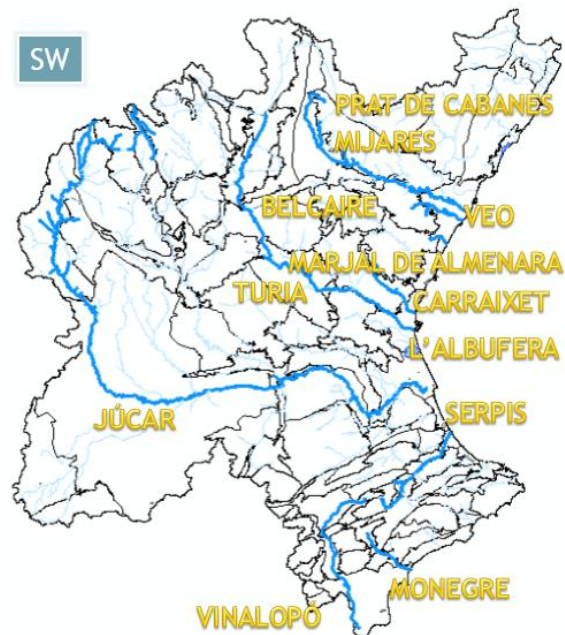


Figura 29. Análisis global de las zonas contaminadas por los diferentes compuestos en aguas superficiales

En la figura siguiente, se pueden observar las distintas agrupaciones de acuíferos y los ríos y humedales, que se han analizado en aguas superficiales. Se han determinado cinco zonas en las masas de agua subterráneas, que son las Planas de Castellón y Sagunt, la Plana de València Norte y alrededores, la Plana de València Sur y alrededores, la zona de la Safor y la Mancha Oriental.

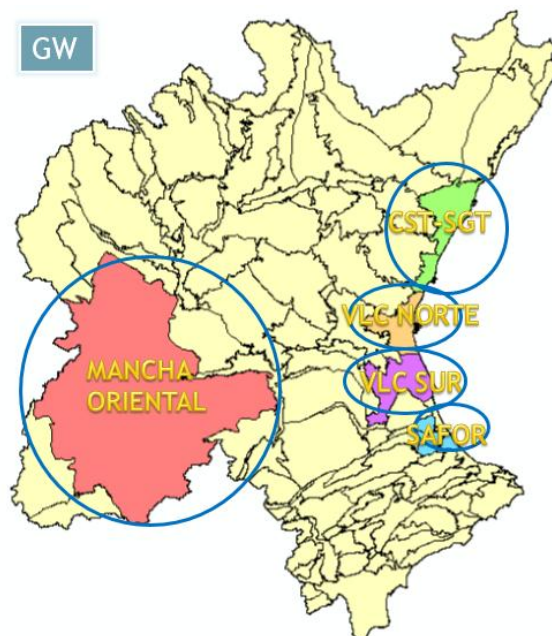


Figura 30. Análisis global de las zonas contaminadas por los diferentes compuestos en aguas subterráneas

5.1 AGUAS SUPERFICIALES

5.1.1 Río Vinalopó

A continuación se presenta el análisis de la contaminación por terbutilazina en el río Vinalopó. Se trata de un río de escaso caudal en el cual se dispone de cuatro puntos de muestreo. El mapa de distribución de sondeos parece indicar que la concentración del herbicida es mayor al principio del río y que va descendiendo hacia la desembocadura.

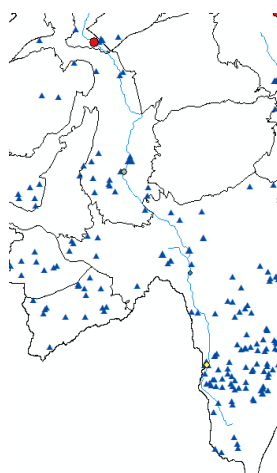


Figura 31 Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en el río Vinalopó

El primero de los puntos, Colonia de Santa Eulalia, es el que mayor contaminación presenta, en él se ha superado el límite en varias ocasiones en los meses de otoño, alcanzando concentraciones de hasta 1.7 $\mu\text{g/L}$. Tanto este punto como Monóvar presentan gran variabilidad, sin embargo, la concentración máxima en este último es de 0.07 $\mu\text{g/L}$. En el último punto, se dispone únicamente de una medición en la que el valor de la concentración fue de 0.027 $\mu\text{g/L}$. Las gráficas de evolución temporal de los sondeos realizados en el río Vinalopó se muestran a continuación.

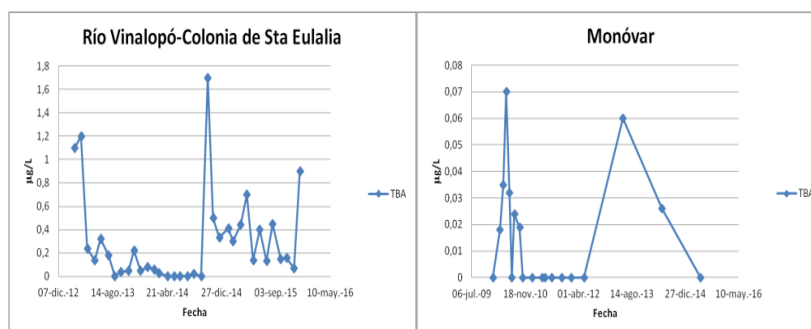


Figura 32. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del río Vinalopó

La gráfica de evolución de la terbutilazina en el río Vinalopó, comienza con medias más altas, de 0.3 $\mu\text{g/L}$ y desciende a medias de aproximadas a 0.02 $\mu\text{g/L}$. Este río recibe dos vertidos importantes de las EDARs de Elda y Elche y otro menos voluminoso de Monforte. Se debe destacar que se producen vertidos de la EDAR de Villena, que van a parar a la Acequia del Rey, que es la que aporta el caudal del nacimiento del río. Este vertido se produce aguas arriba de Colonia de Santa Eulalia, pudiendo ser el causante de los altos niveles registrados en este punto.

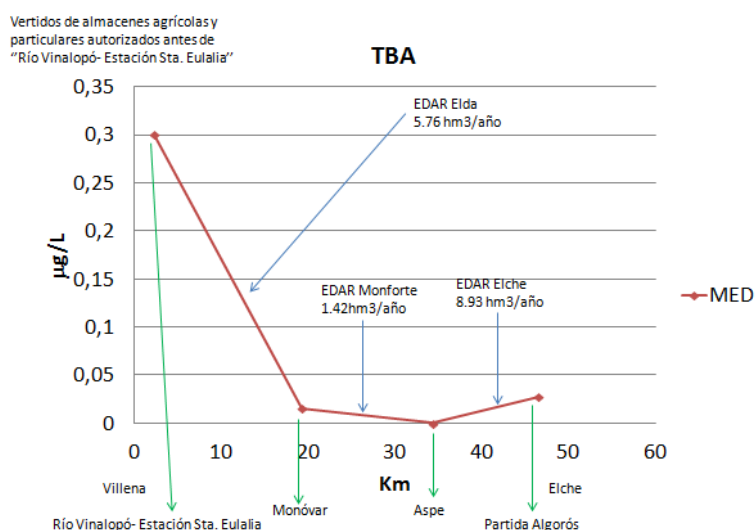


Figura 33. Evolución de la TBA en el río Vinalopó

En el caso de la desetil-terbutilazina, únicamente se dispone de los puntos de Colonia de Santa Eulalia y Monovar. El mapa de distribución de puntos de muestreo es el que se muestra en la figura 27.

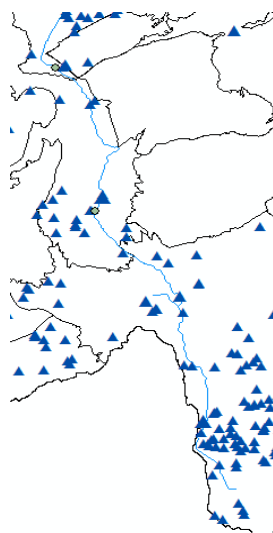


Figura 34. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBA en el río Vinalopó

Las gráficas de concentración temporal de desetil-terbutilazina en el río Vinalopó indican la existencia de pequeños picos de concentraciones bajas. Esta tendencia se rompe una única vez en Colonia de Santa Eulalia en 2014 con una concentración de 0.4 $\mu\text{g/L}$, tratándose pues de contaminación puntual.

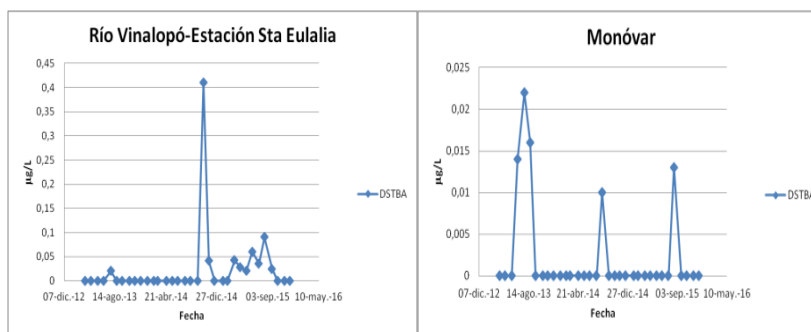


Figura 35. Evolución de la concentración de DSTBA en los puntos de muestreo del río Serpis

La gráfica de evolución de concentración muestra un descenso desde el punto primer punto de muestreo al segundo y último. En cambio, este compuesto presenta medias de concentración mucho más bajas, comenzando en 0.02 $\mu\text{g/L}$ y descendiendo hasta valores que rondan los 0.003 $\mu\text{g/L}$.

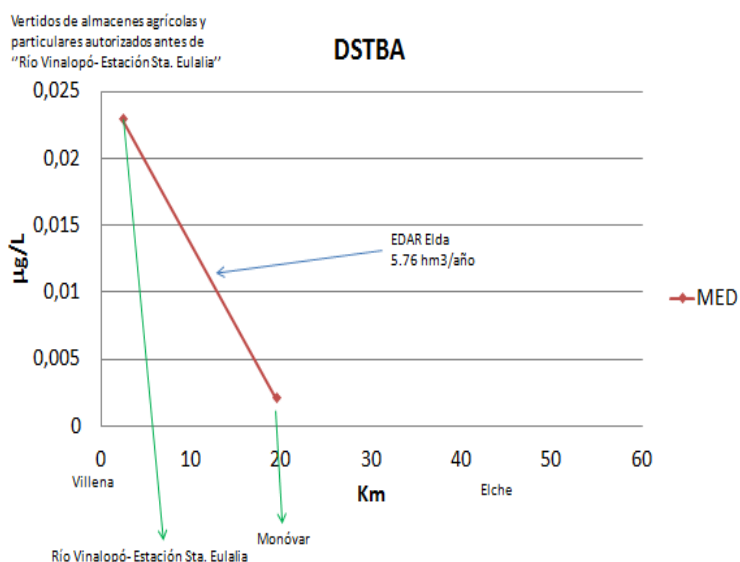


Figura 36. Evolución de la DSTBA en el río Vinalopó

Por lo tanto, una vez analizada la contaminación del río Vinalopó se puede deducir que actualmente sufre contaminación sistemática por terbutilazina en la Colonia de Santa Eulalia, ya

que se supera el límite establecido para aguas superficiales de 1 $\mu\text{g/L}$ de forma cíclica. El último dato con que se cuenta es de febrero de 2017 y la concentración era igual al límite.

Se ha determinado la concentración que resulta de la suma de las concentraciones de los tres compuestos analizados. La media anual resultante es de 0.377 $\mu\text{g/L}$, esta concentración está por debajo del límite establecido en aguas superficiales, sin embargo, triplica la concentración permitida para agua de abastecimiento.

Además, se ha calculado la concentración estacional global en febrero de 2017. La concentración en este caso es mucho mayor, alcanzando 1.05 $\mu\text{g/L}$ y superando el límite vigente en aguas superficiales.

| Media Anual | Colonia de Sta Eulalia | Última medición | Colonia de Sta Eulalia |
|---|------------------------|---|------------------------|
| TBA ($\mu\text{g/L}$) | 0,261 | TBA ($\mu\text{g/L}$) | 1 |
| DSTBA ($\mu\text{g/L}$) | 0,016 | DSTBA ($\mu\text{g/L}$) | 0,05 |
| DSTBM ($\mu\text{g/L}$) | 0 | DSTBM ($\mu\text{g/L}$) | 0 |
| Total ($\mu\text{g/L}$) | 0,377 | Total ($\mu\text{g/L}$) | 1,05 |

Tabla 4. Concentraciones de los 3 compuestos y total en Colonia de Santa Eulalia.

El río Vinalopó nace en la sierra de Mariola, pero se encuentra prácticamente seco hasta la confluencia con la Acequia del Rey, que es la que aporta el caudal inicial del río. La Acequia del Rey recoge el vertido de la EDAR de Villena, además de los retornos de riego que se producen en toda la zona. Es conocido que la Acequia del Rey se encuentra en un estado de abandono, lo cual lleva al mal estado de la masa de agua y la contaminación del río Vinalopó. Este se postula como el principal el motivo por el cual las muestras en Colonia de Santa Eulalia arrojan valores tan elevados.



Figura 37. Localización de la Acequia del Rey

Finalmente se adjunta una tabla que indica las ocasiones y la fecha en las que se ha superado el límite de terbutilazina en aguas superficiales en Colonia de Santa Eulalia y una ocasión en la que la concentración llegó casi hasta el límite. Como se puede observar, las mayores concentraciones se aglomeran en los meses de primavera y otoño.

| TBA ($\mu\text{g/L}$) | |
|-------------------------|-----|
| 19/02/2013 | 1,1 |
| 20/03/2013 | 1,2 |
| 20/10/2014 | 1,7 |
| 21/12/2015 | 0,9 |
| 27/02/2017 | 1 |

Tabla 5. Ocasiones en las que se ha superado el límite en Colonia de Santa Eulalia.

5.1.2 La Albufera y Barrancos (Bco. Picassent)

La Albufera de València es un cónclave muy importante tanto a nivel ecológico como socio-económico, por ello, es de vital importancia mantenerla en buen estado químico, físico y biológico, para preservar tanto su biodiversidad como toda la economía asociada a ella.

Debido a que se encuentra rodeada de cultivos, la gran mayoría arrozales, pero también cítricos, se encuentra en una situación susceptible de recibir los retornos riegos propios de los cultivos aledaños, con los residuos de herbicidas correspondientes.

Este estudio se centrará, además de en L'Albufera, en los barrancos que desembocan en ella, que en muchos casos es donde se han tomado las muestras para analizar la concentración de los herbicidas estudiados. Dada su importancia y los resultados que se muestran en este capítulo, el barranco más importante es el de Picassent.

El barranco se forma por la unión de otros dos barrancos, el de Don Félix, que nace a 220 msnm, y el de Niñerola, que lo hace a 250 msnm. Discurre por tierras de cultivo, con escasa pendiente. Después de su unión, el barranco de Picasent rodea dicha población, alcanzado una anchura de 80 a 100 metros. (Dafauce Ruiz, 1975). La siguiente figura muestra el barranco aguas debajo de Beniparrell, entrando en los campos de cultivo de L'Albufera.



Figura 38. Bco de Picassent

La contaminación por terbutilazina en L'Albufera en términos de media se encuentra a niveles asequibles. En el caso de la terbutilazina, se disponen de puntos de muestreo tanto en los canales que desembocan en L'Albufera como dentro de la propia Albufera.

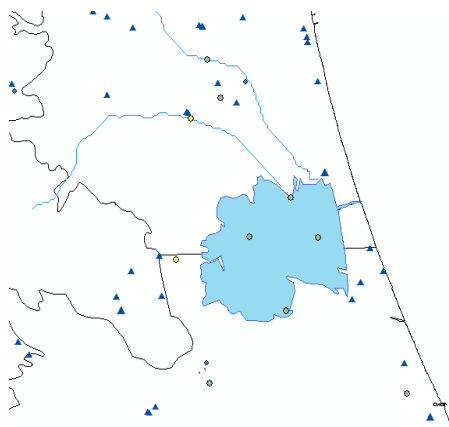


Figura 39. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en L'Albufera

Por un lado, la concentración de terbutilazina en los canales que desembocan en L'Albufera presenta gran variabilidad y niveles más altos que dentro que L'Albufera. El pozo del Barranco de Picassent es el que mayor concentración ha registrado, con un pico de $0.35 \mu\text{g/L}$ (2012), le sigue la acequia Azarbe Sollana, con un pico de $0.22 \mu\text{g/L}$ (2006) y la acequia antigua La Reina, con un pico de $0.15 \mu\text{g/L}$ (2006). Sin embargo, después de esos picos puntuales la concentración tiende a concentraciones que varían en rangos desde 0 a $0.05 \mu\text{g/L}$ en todos los sondeos.

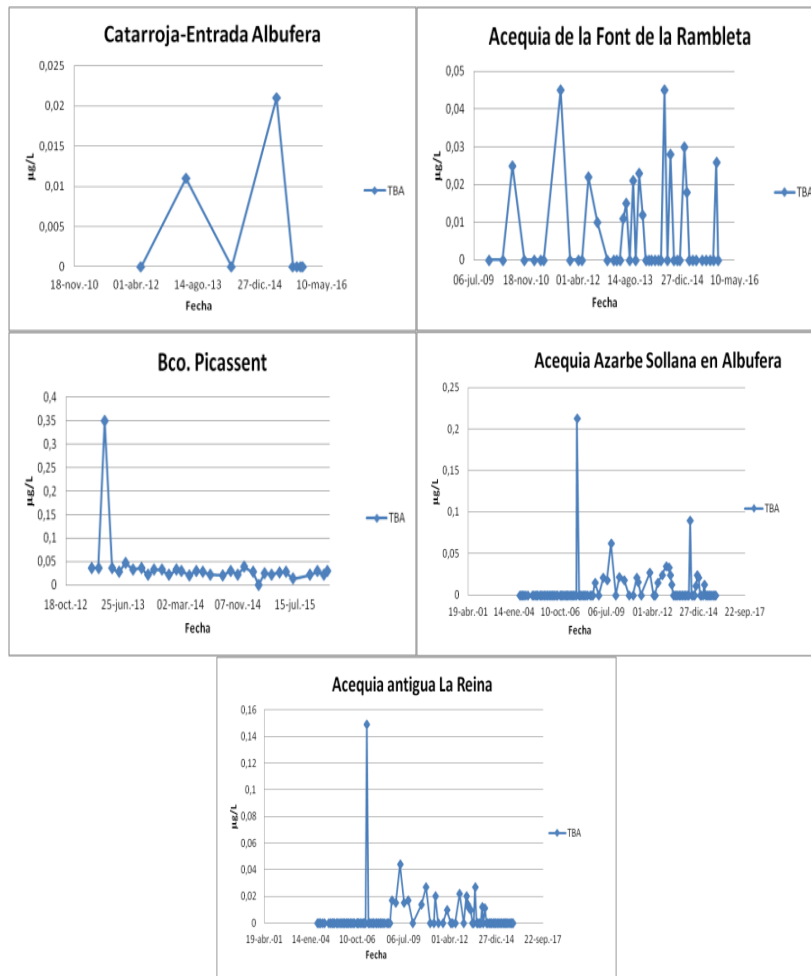


Figura 40. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo de L'Albufera

Por otro lado, las muestras de dentro de L'Albufera presentan niveles más bajos y estables. A modo global se puede asumir una concentración media en L'Albufera de 0.02 µg/L, con pequeñas fluctuaciones.

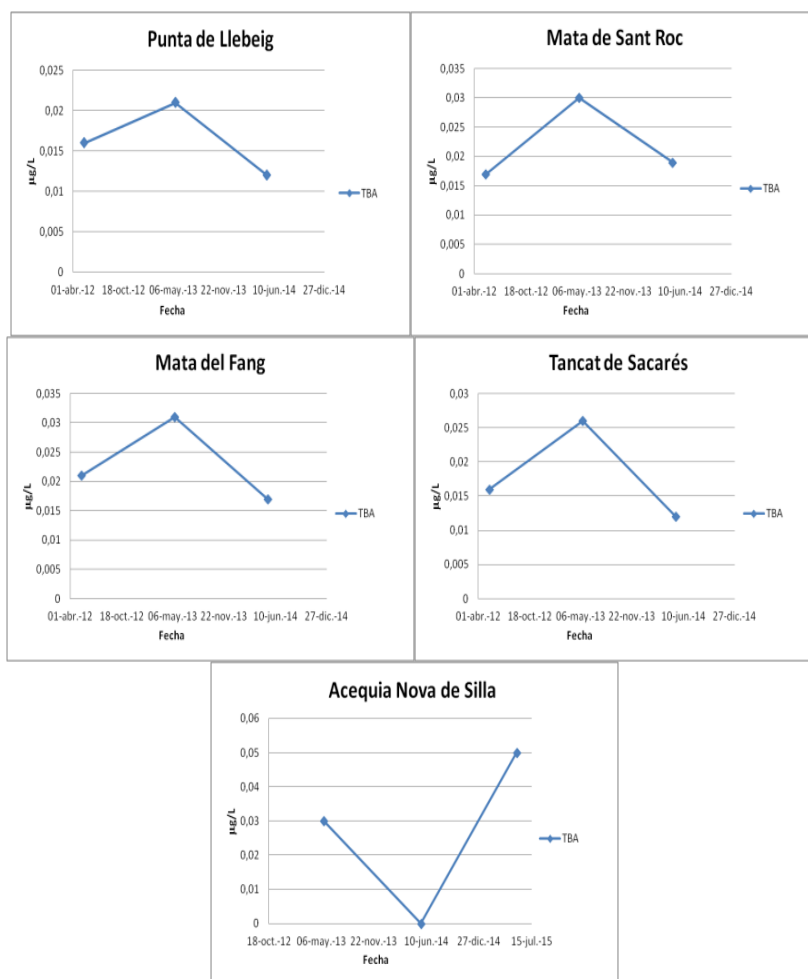


Figura 41. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo de L'Albufera

A continuación se presenta en el análisis de la desetil-terbutilazina. Únicamente se dispone de puntos de muestreo en los canales que desembocan en L'Albufera, pero no se dispone de datos de puntos internos. Se puede observar que la concentración es similar en valores medios a la de terbutilazina en dichos canales. El mapa de distribución de puntos de muestreo es el siguiente.

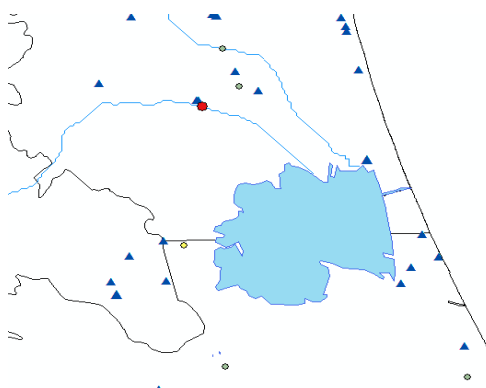


Figura 42. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBA en L'Albufera

El punto más contaminado es el Barranco de Picassent. En este punto, la concentración media es de 0.3 $\mu\text{g/L}$, que aun así, está por debajo del límite establecido en aguas superficiales. En el resto de los pozos se observa gran variabilidad en los niveles de este compuesto, pero con valores medios inferiores a 0.05 $\mu\text{g/L}$

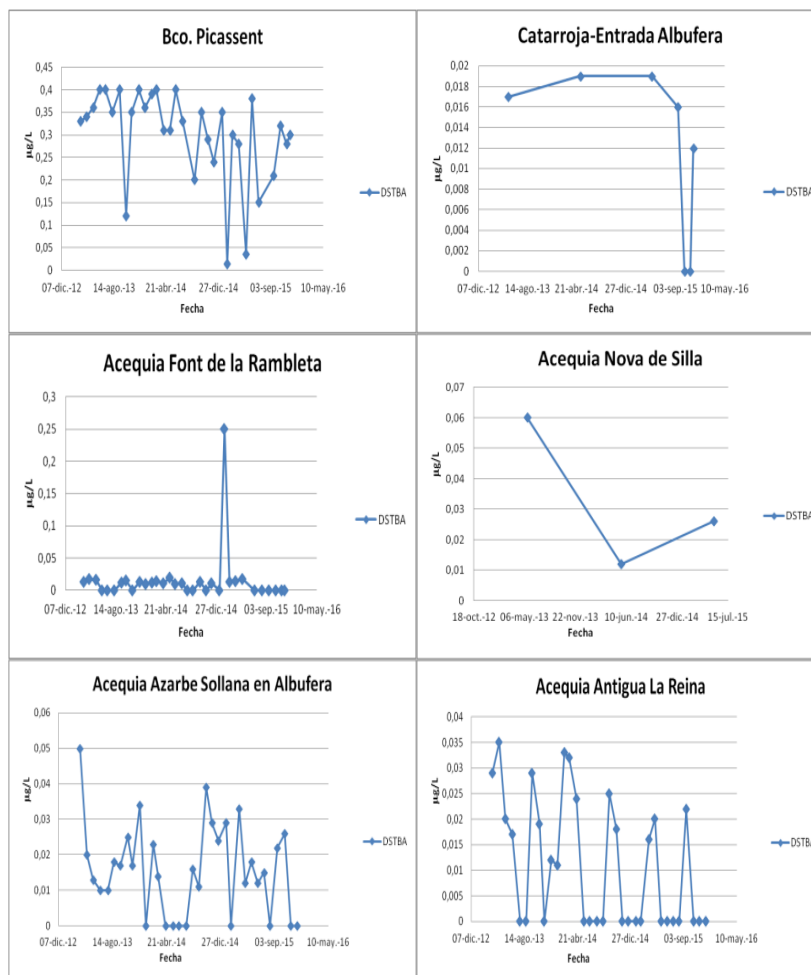


Figura 43. Evolución de la concentración de DSTBA en los puntos de muestreo de L'Albufera

Respecto al producto de degradación del terbumeton, el desetil-terbumeton, de nuevo se tienen únicamente registros de puntos en los canales que desembocan en L'Albufera. De hecho, presenta el mismo patrón de contaminación que la desetil-terbutilazina.

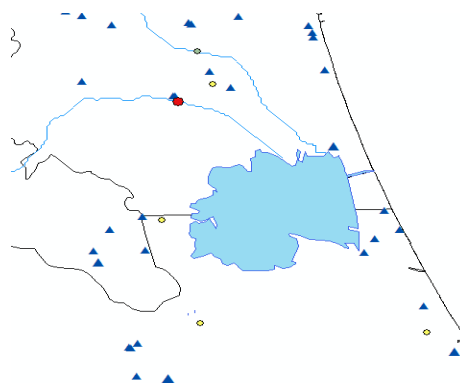


Figura 44. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBM en L'Albufera

De nuevo, vuelve a ser el Barranco de Picassent el punto más contaminado, con concentraciones medias de $0.35 \mu\text{g/L}$. En las acequias Azarbe Sollana y Font de la Rambleta se dan picos de más de $0.15 \mu\text{g/L}$ y los valores medios globales alcanzan los $0.06 \mu\text{g/L}$ aunque los datos de muestreo de la zona presentan gran variabilidad.

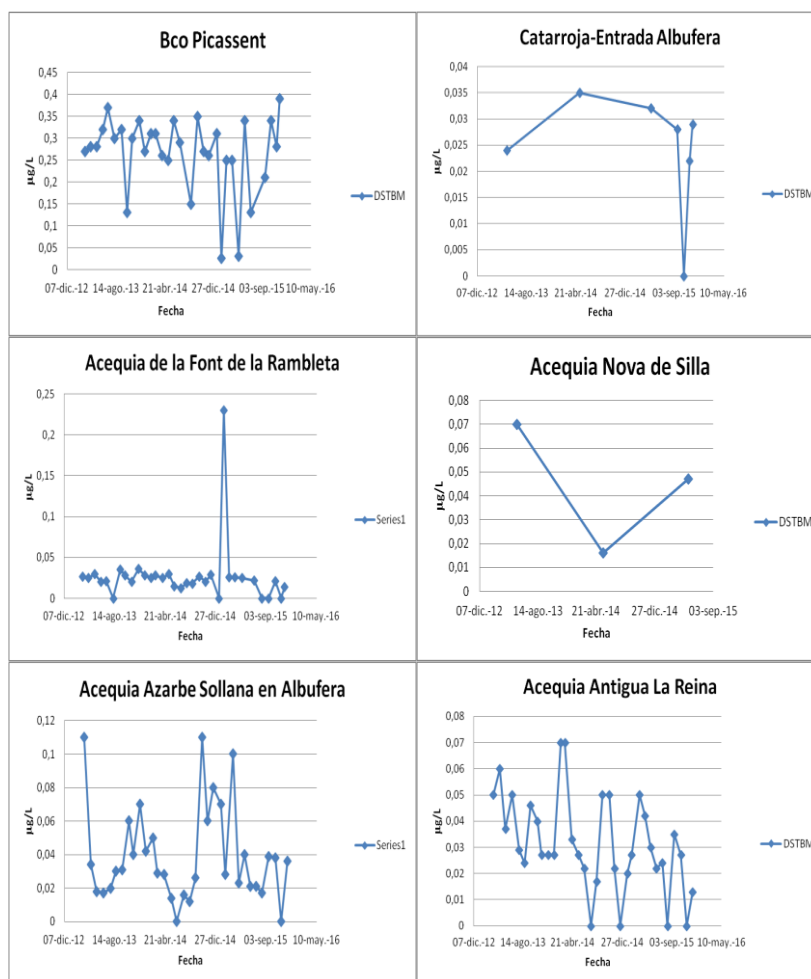


Figura 45. Evolución de la concentración de DSTBM en los puntos de muestreo de L'Albufera

Por lo tanto, una vez analizada la situación en L'Albufera, se puede afirmar que no sufre problemas de contaminación por ninguno de los tres compuestos estudiados. No obstante, se deben tener en cuenta dos puntos importantes.

El primero es la contaminación por desetil-terbutilazina y desetil-terbumeton en el barranco de Picassent, que pese a estar por debajo del límite establecido en aguas superficiales, sí que se encuentran ambos compuestos por encima del límite de aguas de consumo.

Además, se mantiene un nivel de concentración estable en torno a 0.35 en ambos casos, como se puede observar en la gráfica de contaminación global. Actualmente, la concentración de desetil-terbutilazina ha descendido y parece seguir esa tendencia, sin embargo el desetil-terbumeton se mantiene en los niveles comentados.

| Bco. Picassent | Media Anual | 2016/2017 |
|---|--------------|--------------|
| TBA ($\mu\text{g/L}$) | 0,021 | 0 |
| DSTBA ($\mu\text{g/L}$) | 0,271 | 0,176 |
| DSTBM ($\mu\text{g/L}$) | 0,259 | 0,237 |
| Total ($\mu\text{g/L}$) | 0,551 | 0,413 |

Tabla 6. Concentración total de los tres compuestos en Barranco de Picassent

El segundo, es el hecho de que no se dispongan de datos de concentración ni de desetil-terbutilazina ni de desetil-terbumeton en el interior de L'Albufera. Se recomienda la realización de campañas de medición de estos compuestos, ya que al tratarse de un lago, el tiempo de retención es mucho mayor y podría estar gravemente contaminada por estos compuestos.

5.1.3 Tramo final del río Júcar

Finalmente se llega al análisis del tramo final del río Júcar, se ha seleccionado el segmento de río que comprende desde la presa de Tous hasta la desembocadura en Cullera. En el resto del río los puntos de muestreo indican que no se detecta la presencia de ninguno de los herbicidas analizados.

El mapa de distribución de los puntos de muestreo de terbutilazina se muestra en la siguiente figura. Como puede observarse, la concentración de terbutilazina parece mantenerse en concentraciones por debajo del límite marcado por la normativa en todo el tramo analizado.

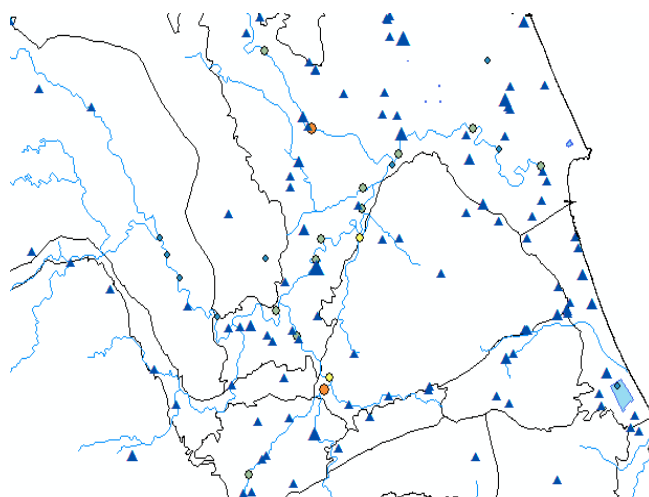
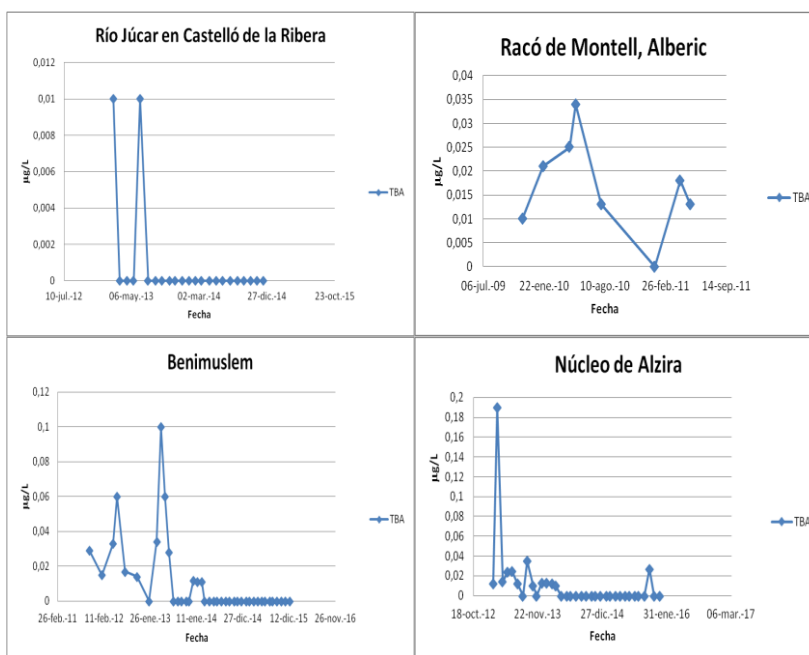


Figura 46. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en el río Júcar

Las gráficas de evolución de terbutilazina muestran gran variabilidad en los niveles de concentración. Por un lado se pueden observar años en los que no se ha detectado la presencia del herbicida, esto puede deberse a las fluctuaciones del mercado de pesticidas.

Por otro lado, se pueden deducir periodos dentro de un mismo año en los que la concentración aumenta bruscamente, estos periodos coinciden en la mayoría de los casos con los ciclos de riego de los naranjos que se extienden por toda la zona.



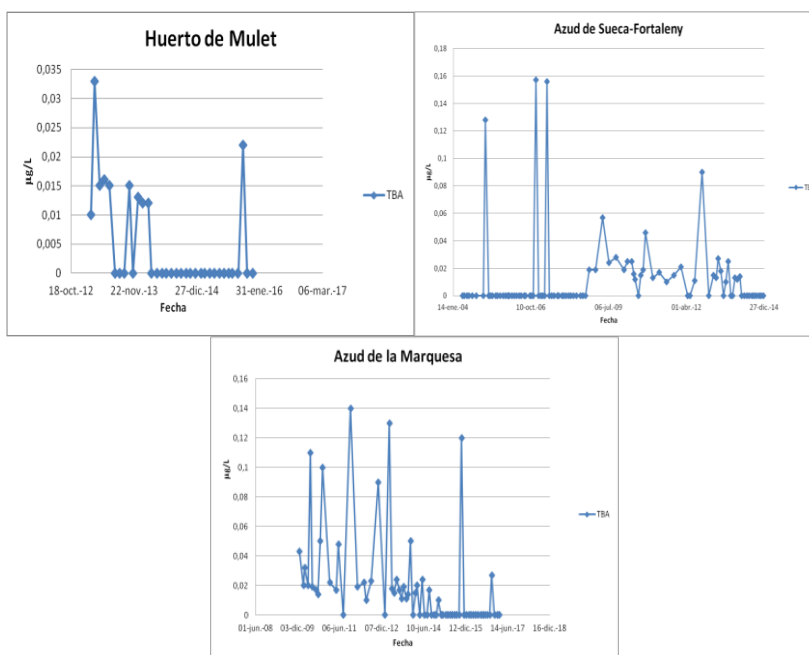


Figura 47. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del tramo final del Júcar

A continuación se presenta la gráfica de evolución de la concentración de terbutilazina a lo largo del tramo analizado del río Júcar. En esta gráfica se han indicado a su vez tanto los vertidos autorizados de estaciones de depuración de aguas residuales, como los retornos de riego que van a parar al cauce del río, también se han incluido los afluentes del Júcar que desembocan en este tramo final.

La gráfica describe tres crecidas importantes, la primera entre Castelló de la Ribera y Benimuslem, en este tramo desemboca el río Albaida y se recibe el vertido de la EDAR de Carcaixent. La segunda subida importante se produce entre Huerto de Mulet y Sueca y la tercera en el tramo final, detectándose la mayor concentración del río en el Azud de la Marquesa. En los tramos correspondientes a las dos últimas subidas, se recibe el efluente de la EDAR de Algemés y numerosos retornos riego.

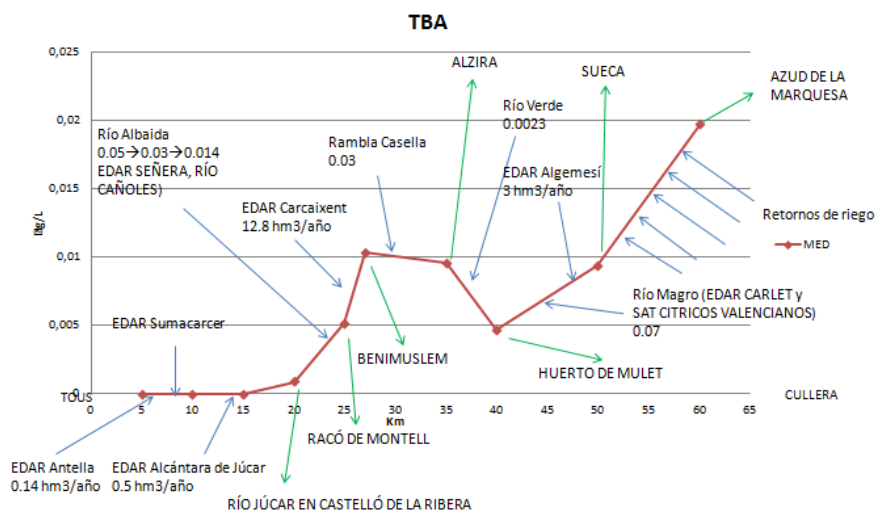


Figura 48. Evolución de la TBA en el tramo final del Júcar

En el caso de la desetil-terbutilazina, como puede observarse, la concentración parece mantenerse en concentraciones por debajo del límite en todo el tramo analizado, aunque en concentraciones mayores al anterior compuesto. El mapa de distribución de los puntos de muestreo se muestra en la siguiente figura.

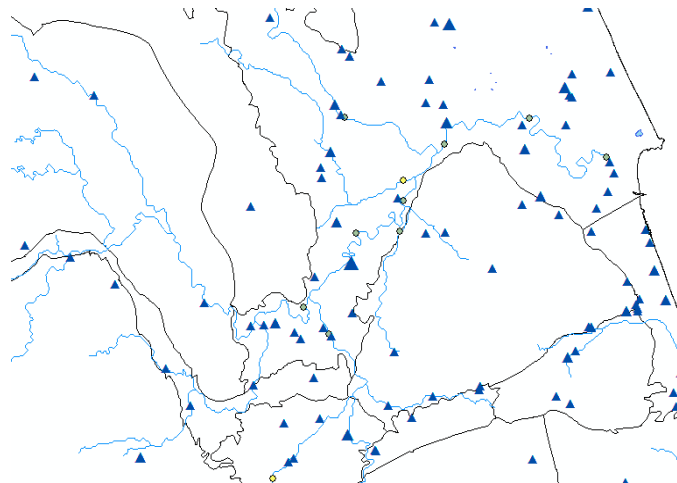


Figura 49. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBA en el río Júcar

Las gráficas de evolución de la concentración de desetil-terbutilazina, de la misma forma que en la terbutilazina, muestran gran variabilidad en los niveles de concentración del herbicida, con la diferencia de que en este caso no se aprecian años en los que la concentración del compuesto no se detectara.

Sí que se pueden distinguir periodos dentro de un mismo año en los que la concentración varía bruscamente, estos periodos coinciden en la mayoría de los casos con los ciclos de riego de los naranjos que se extienden por toda la zona.

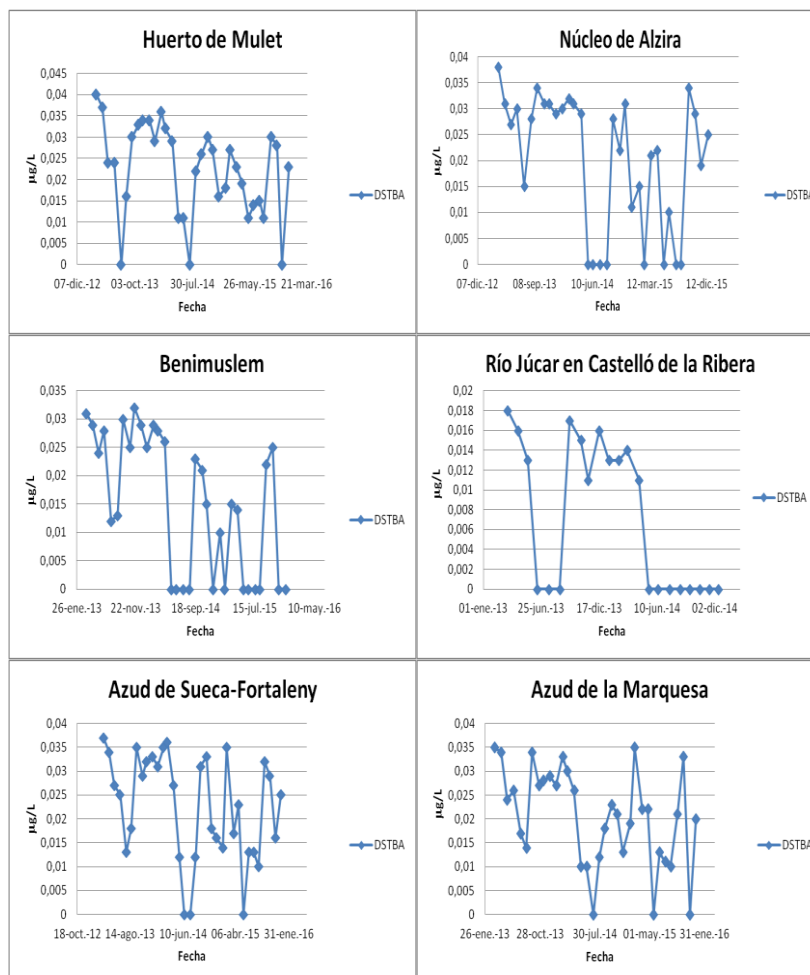


Figura 50. Evolución de la concentración de DSTBA en los puntos de muestreo del tramo final del Júcar

A continuación se presenta la gráfica de evolución de la concentración de desetil-terbutilazina a lo largo del tramo analizado del río Júcar. Se muestran a su vez tanto los vertidos autorizados de estaciones de depuración de aguas residuales, como los retornos de riego que van a parar al cauce del río, también se han incluido los afluentes del Júcar que desembocan en este tramo final.

La gráfica describe un crecimiento constante y que paulatinamente se frena hasta llegar a la concentración máxima en el punto de muestreo Huerto de Mulet, a partir del cual se mantiene casi constante hasta la desembocadura.

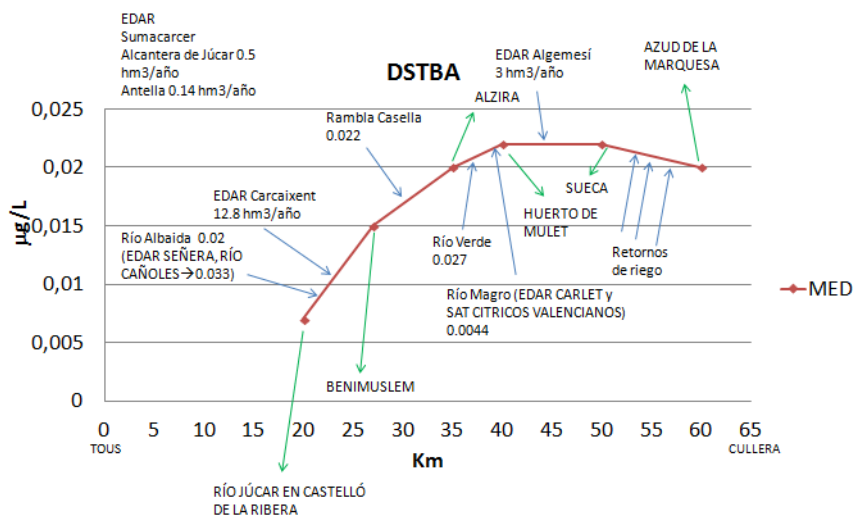


Figura 51. Evolución de la DSTBA en el tramo final del Júcar.

En el caso de la desetil-terbumeton, la concentración de este producto de degradación de la terbumeton se mantiene en concentraciones por debajo del límite marcado por la normativa en todo el tramo analizado. Sin embargo, presenta los niveles más altos de los tres compuestos analizados. El mapa de distribución de los puntos de muestreo se muestra a continuación.

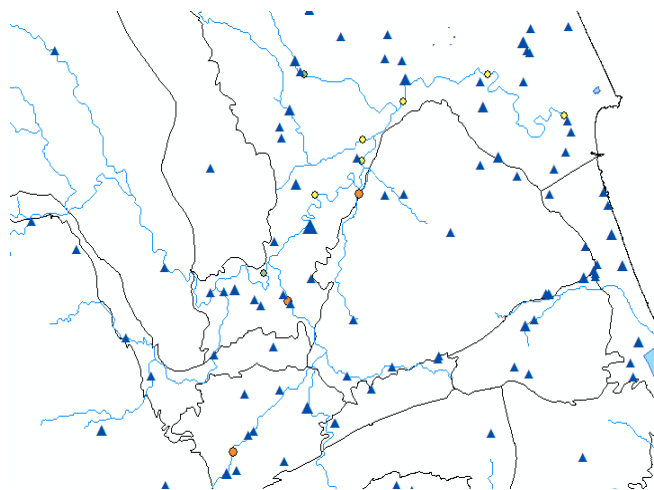


Figura 52. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBM en el río Júcar

Las gráficas de evolución de desetil-terbumeton, igual que los compuestos anteriores, muestran gran variabilidad en los niveles de concentración y coincidiendo con la desetil-terbutilazina, no se aprecian periodos largos en los que la concentración del compuesto no se detectara.

De nuevo se pueden distinguir periodos dentro de un mismo año en los que la concentración varía bruscamente, estos periodos coinciden en la mayoría de los casos con los ciclos de riego de los naranjos que se extienden por toda la zona.

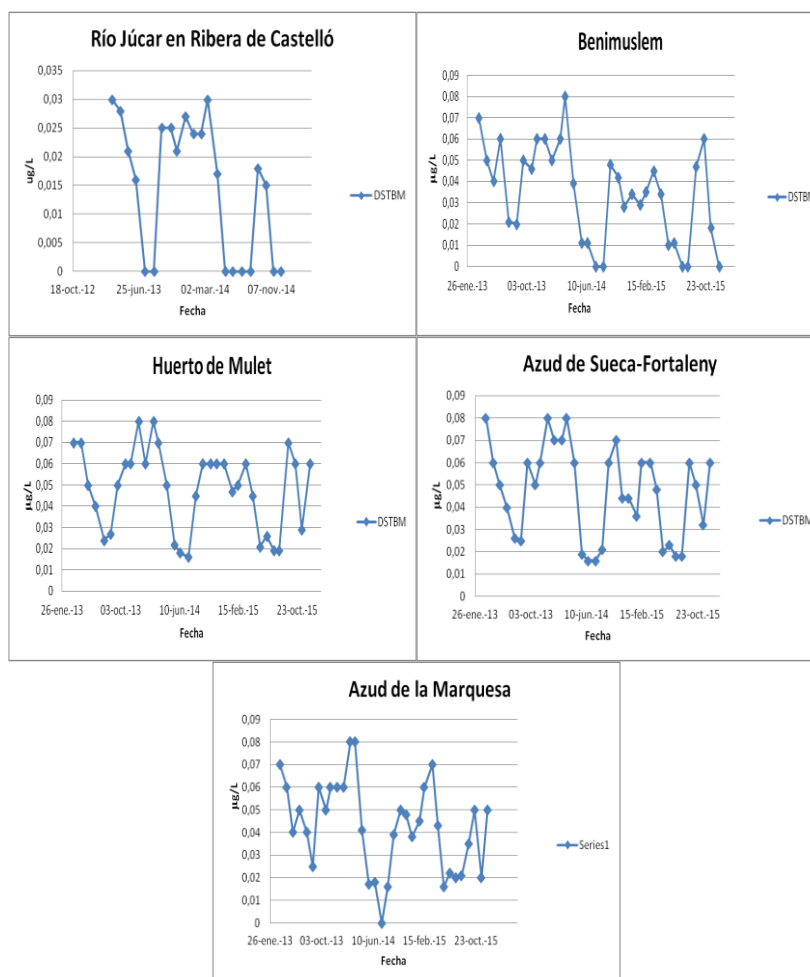


Figura 53. Evolución de la concentración de DSTBM en los puntos de muestreo del tramo final del Júcar

Para finalizar el tramo del Júcar, se presenta la gráfica de evolución de la concentración de desetil-terbumeton a lo largo del segmento analizado del río Júcar. Se muestran a su vez tanto los vertidos autorizados de estaciones de depuración de aguas residuales, como los retornos de riego que van a parar al cauce del río, también se han incluido los afluentes del Júcar que desembocan en este tramo final.

La gráfica coincide con la de desetil-terbutilazina pero en concentraciones mayores, de aproximadamente el doble de concentración que la anterior. Por lo tanto, describe un crecimiento constante y que paulatinamente se frena hasta llegar a la concentración máxima en el punto de muestreo Huerto de Mulet, a partir del cual se mantiene casi constante hasta la desembocadura.

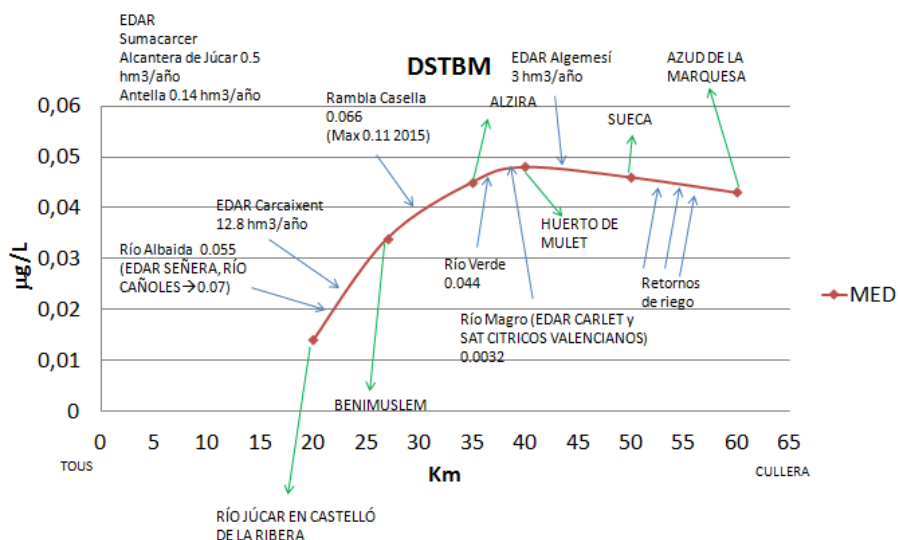


Figura 54. . Evolución de la DSTBM en el tramo final del Júcar

A la vista del análisis realizado en los sondeos pertenecientes al río Júcar, se puede afirmar que no presenta problemas de contaminación por ninguno de los tres compuestos analizados. Las mayores medias se concentran en el Azud de la Marquesa y se cumple con la legislación vigente tanto para aguas superficiales como para aguas de abastecimiento.

| Media Anual | Benimuslem | Huerto de Mulet | Azud de la Marquesa |
|---------------------|--------------|-----------------|---------------------|
| TBA (µg/L) | 0,017 | 0,005 | 0,027 |
| DSTBA (µg/L) | 0,015 | 0,022 | 0,02 |
| DSTBM (µg/L) | 0,035 | 0,049 | 0,042 |
| Total (µg/L) | 0,067 | 0,076 | 0,089 |

Tabla 7. Concentración total de los tres compuestos en el río Júcar.

En el caso del Júcar, se han investigado patrones de comportamiento de los compuestos. Se ha detectado que las concentraciones de los tres compuestos siempre son mayores en primavera y en otoño.

En otoño, más concretamente en el mes de octubre, la mayor concentración de terbutilazina se ha detectado en el Azud de la Marquesa, cuya media aumenta su valor a más del doble del valor anual.

En cambio en el mes de marzo, cuando se realiza la aplicación de los productos, la mayor concentración se encuentra en Núcleo de Alzira, aguas abajo de la EDAR de Carcaixent y la

Rambla Casella, en este caso la media es de $0.05 \mu\text{g/L}$, que es cinco veces superior a la media anual en el mismo punto.

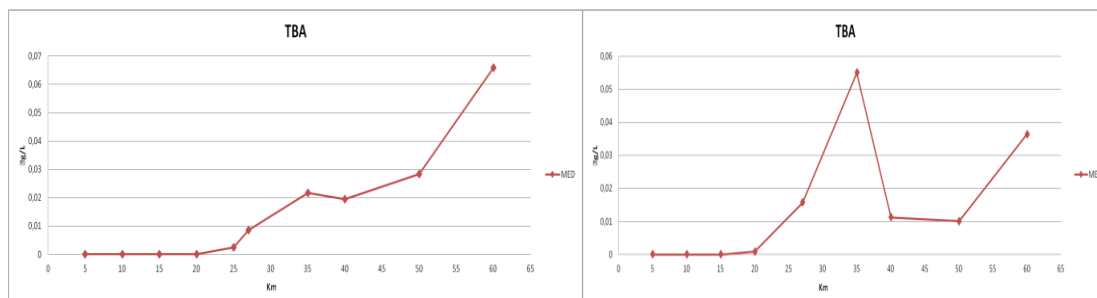


Figura 55. Gráficas de TBA en el río Júcar en los meses de octubre (derecha) y marzo (izquierda)

A continuación se muestran las gráficas de tres puntos de muestreo del río Júcar por meses, comenzando en octubre. En estas gráficas se puede observar claramente el patrón estacional, ya que los tres puntos coinciden con valores altos en octubre y en los meses de primavera.

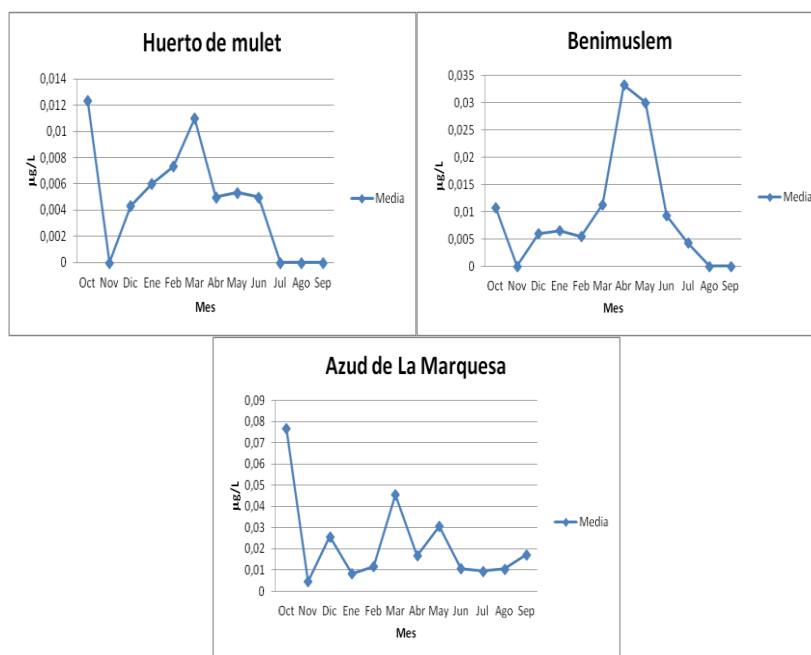


Figura 56. Gráficas de concentración de TBA por meses en puntos del Júcar

Lo mismo sucede tanto con la desetil-terbutilazina como con el desetil-terbumeton, ambos compuestos presentan un patrón estacional por el cual la concentración aumenta notablemente en los meses de octubre y noviembre y febrero y marzo.

A raíz de estos patrones, se ha recalculado la suma de concentraciones de los tres compuestos, con el fin de comprobar si de esta forma superan los límites establecidos para aguas de consumo.

El valor de la suma de las concentraciones es mayor que la de media anual y asciende a valores por encima de 0.1 µg/L, valor límite establecido para aguas de consumo.

| Marzo | Benimuslem | Huerto de Mulet | Azud de la Marquesa | Octubre | Benimuslem | Huerto de Mulet | Azud de la Marquesa |
|---------------------|--------------|-----------------|---------------------|---------------------|--------------|-----------------|---------------------|
| TBA (µg/L) | 0,02 | 0,011 | 0,046 | TBA (µg/L) | 0,011 | 0,012 | 0,079 |
| DSTBA (µg/L) | 0,032 | 0,032 | 0,035 | DSTBA (µg/L) | 0,026 | 0,03 | 0,028 |
| DSTBM (µg/L) | 0,065 | 0,069 | 0,072 | DSTBM (µg/L) | 0,05 | 0,06 | 0,05 |
| Total (µg/L) | 0,117 | 0,112 | 0,153 | Total (µg/L) | 0,117 | 0,102 | 0,157 |

Tabla 8. Concentraciones en los meses de marzo (derecha) y octubre (izquierda) en puntos del río Júcar

Finalmente se ha estudiado la procedencia de los compuestos tóxicos analizados, para ello se han barajado varias hipótesis. La primera es que la contaminación provenga de los acuíferos, ya que según el mapa de relación río-acuífero de la Confederación Hidrográfica del Júcar, en este tramo el río Júcar es ganador, lo que significa que recibe agua de los acuíferos que atraviesa.

Esta hipótesis se descartó al comprobar que según los últimos datos obtenidos, no se ha detectado la presencia de ninguno de los compuestos en los acuíferos que atraviesa y sin embargo, si se ha detectado en el río Júcar en concentraciones similares al resto de años. Esta presencia indica que la contaminación debe provenir de otro foco.

La segunda hipótesis es que la contaminación provenga de los ríos y barrancos afluentes del Júcar en estos tramos, muchos de ellos alimentados con los vertidos de las acequias. No obstante, esta hipótesis se descartó también, ya que teniendo en cuenta el escaso caudal de estos pequeños cauces y las concentraciones obtenidas en los mismos, no se puede justificar el aumento de las concentraciones de los compuestos en el río Júcar.

La tercera hipótesis es la que se ha tomado como la más probable. Esta supone que la contaminación en Benimuslem proviene de la EDAR de Carcaixent, la cual recibe los retornos de riego de toda la zona y de algunas acequias, como se puede observar claramente en la imagen obtenida en Goggle Earth.

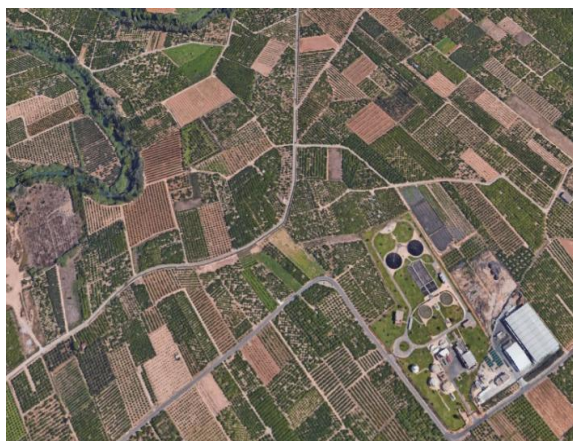


Figura 57. EDAR de Carcaixent. Fuente: Google Earth

Esta hipótesis justificaría otros casos anteriormente vistos, como el del río Vinalopó, en el cual es la EDAR de Villena la posible causante de que en Colonia de Santa Eulalia, se supere el límite establecido para aguas superficiales de forma sistemática.

5.1.4 Río Belcaire y Marjal de Almenara

A continuación se presenta el análisis de la contaminación por terbutilazina en el río Belcaire y en la marjal de Almenara. En cuanto al río Belcaire, se trata de un río de corta longitud en el cual únicamente se dispone de un punto de muestreo casi en la desembocadura del río. Lo mismo ocurre en la marjal de Almenara, que sólo se dispone de un punto de muestreo. En ninguno de los dos casos se ha detectado la presencia de desetil-terbutilazina o de desetil-terbumeton.

En ambos casos se tienen vertidos de diferentes estaciones de depuración de aguas residuales, en el caso del río, este recibe los vertidos de las EDARs de Moncofa y Vall de Uixó y en el caso de la marjal, esta recibe el vertido de las EDARs de Almenara y La Llosa.

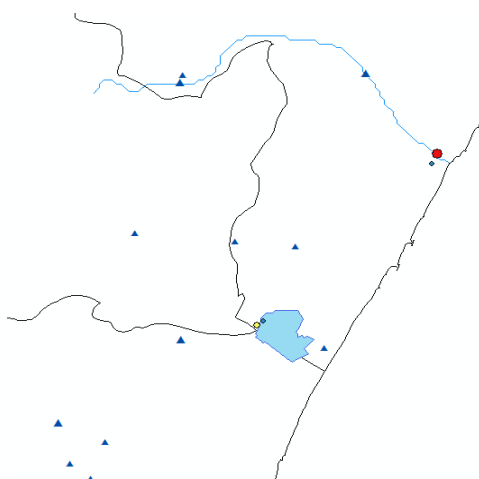


Figura 58. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en el río Belcaire y la marjal de Almenara.

En el caso del río Belcaire, la gráfica presenta subidas del nivel de concentración que rondan los 0.4 $\mu\text{g/L}$ y descensos que llegan hasta los 0.05 $\mu\text{g/L}$, por lo que se tiene bastante variabilidad. En la marjal de Almenara la concentración se mantiene más constante en valores que rondan los 0.05 $\mu\text{g/L}$.

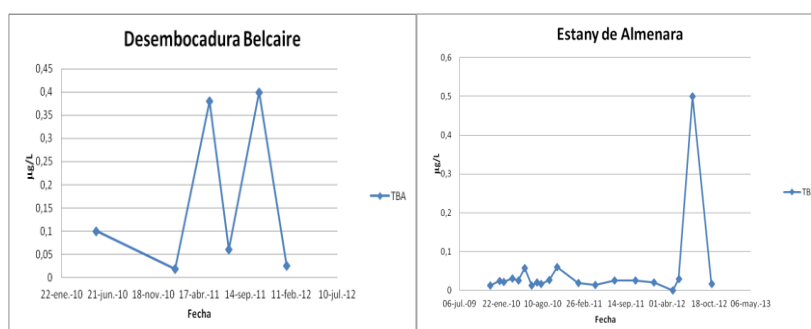


Figura 59. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del río Belcaire y la marjal de Almenara

Por lo tanto, la contaminación por terbutilazina en estas dos masas de agua es puntual, alcanzando valores máximos de 0.4 $\mu\text{g/L}$ en el río Belcaire y de 0.5 $\mu\text{g/L}$ en la marjal de Almenara.

5.1.5 Río Turia

El siguiente río que se ha analizado la contaminación es el tramo final del río Turia. El segmento analizado comienza en L'eliana y finaliza en la desembocadura del río aguas abajo del puerto de València. En el caso del río Turia tampoco se ha detectado la presencia de desetil-terbutilazina o de desetil-terbumeton.

Este segmento de río recibe el vertido de diferentes estaciones de depuración de aguas residuales, a saber, L'Eliana, Ribarroja, Paterna y València, que supone un vertido de 18 hm³/año de aguas residuales. Hay que destacar que esta parte del río también recibe el aporte de importantes retornos de riego.

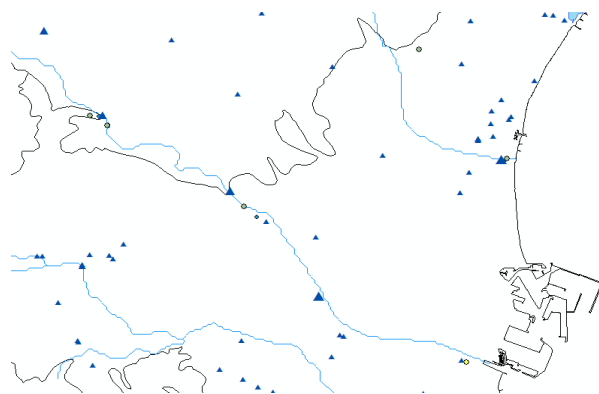


Figura 60. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en el río Belcaire y la marjal de Almenara.

Como puede observarse en las gráficas correspondientes a los puntos de muestreo del río Turia, la concentración de terbutilazina sufre ascensos y descensos periódicos, presentando picos en casos como aguas abajo del barranco Mandor, donde llegan hasta 0.14 µg/L y el azud del Repartidor, donde alcanza 0.07 µg/L.

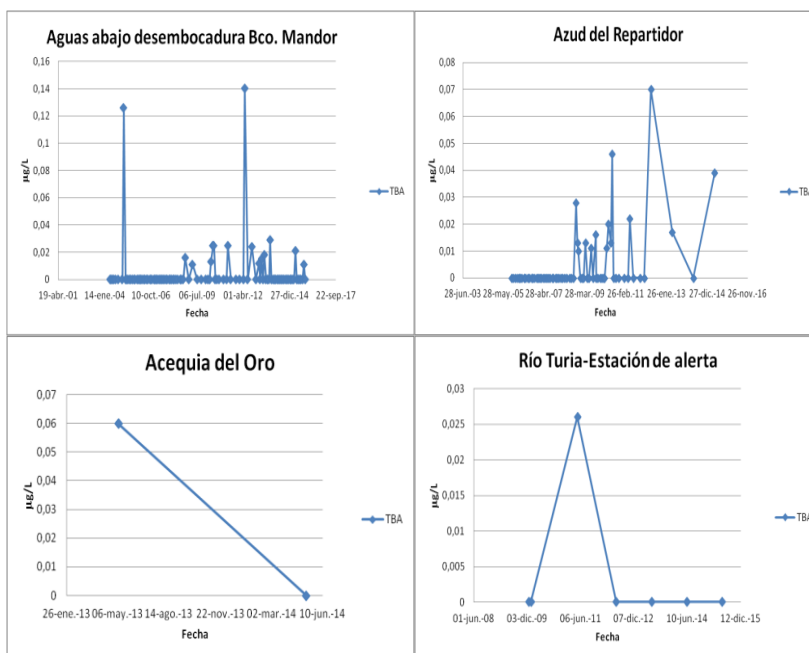


Figura 61. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del río Turia.

A continuación se presenta la gráfica de evolución de la concentración de terbutilazina a lo largo del segmento seleccionado del río Turia. A su vez, se muestran también tanto los vertidos autorizados de estaciones de depuración de aguas residuales, como los retornos de riego que van a parar al cauce del río.

La gráfica describe una crecida importante, entre el azud de Casola y el del Repartidor, en este último únicamente se tienen dos datos de muestreo, en el último de ello no se detectaba la presencia de terbutilazina, por lo que la crecida podría no ser tan pronunciada como aparenta. En el resto de tramo de río la concentración parece mantenerse constante en valores muy bajos que apenas alcanzan los 0.005 $\mu\text{g/L}$.

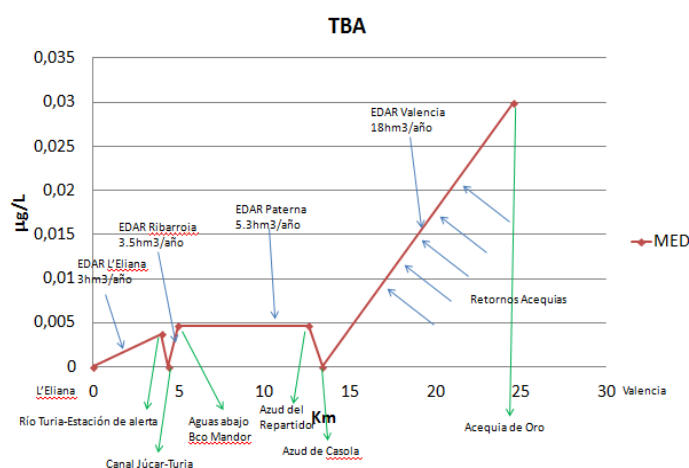


Figura 62. Evolución de la TBA en el río Turia

Por lo tanto el río Turia no sufre problemas de contaminación por ninguno de los compuestos analizados, de hecho, únicamente se ha detectado terbutilazina y en concentraciones muy alejadas del límite establecido en aguas superficiales.

5.1.6 Río Monegre

El análisis de la concentración de terbutilazina en el Río Monegre. Se trata de un río corto en el cual sólo se dispone de dos puntos de muestreo. El primero de ellos se encuentra en el Barranco de Ibi, perteneciente al nacimiento del río. El segundo punto se localiza diez kilómetros aguas abajo del primero y desde ahí hasta la desembocadura no se dispone de más puntos de muestreo, por lo que se desconoce el nivel de concentración del herbicida. El mapa de distribución de puntos de muestreo es el siguiente.

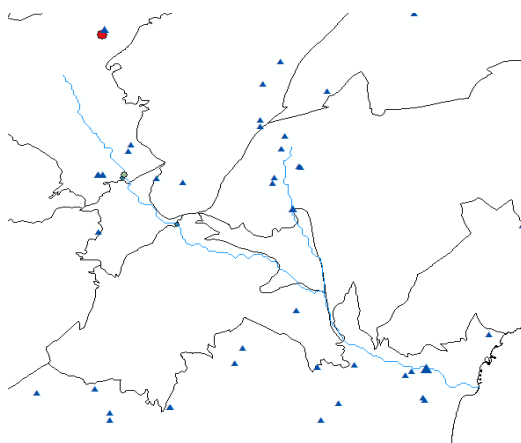


Figura 63. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en el río Monegre

La concentración de terbutilazina, como puede observarse en las gráficas, se detectó en los años 2013 y 2014 en ambos puntos, en el Barranco de Ibi la concentración fue mucho mayor que en el segundo punto, Tibi. En el primero la concentración alcanzó valores de 0.45 $\mu\text{g/L}$, pero no se ha detectado en las últimas mediciones. En cambio, en el segundo punto la concentración disminuye hasta concentraciones de 0.035 $\mu\text{g/L}$ y tampoco se detectó en la última medición.

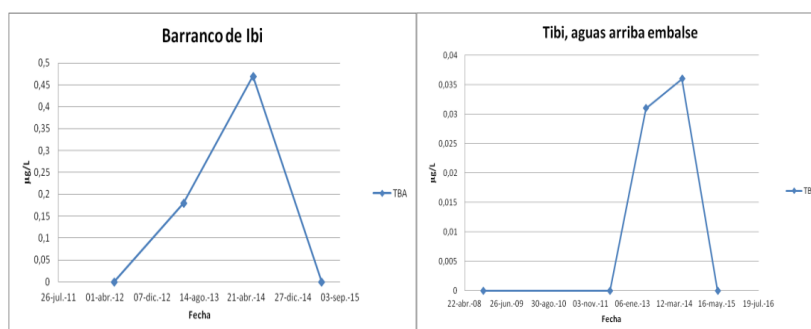


Figura 64. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del río Monegre

Por tanto, se puede afirmar que el río Monegre no padece problemas de contaminación por ninguno de los compuestos analizados. Se puede asumir contaminación puntual en el barranco de Ibi en el año 2014, aunque por debajo del límite establecido para aguas superficiales, ya que la concentración fue de 0.45 $\mu\text{g/L}$.

5.1.7 Tramo Final del Río Mijares y Río Veo

El análisis de la contaminación por terbutilazina en el río Mijares, se ha realizado de la misma forma que el del Turia, seleccionando el segmento de río que comprende desde Villareal hasta la desembocadura al sur del puerto de Castellón. En el resto del río los puntos de muestreo indican que no se detecta la presencia del herbicida.

El río Veo, por su parte, si se analizado completamente, al tratarse de un río corto en el que únicamente se tienen dos puntos de muestreo, en los cuales se ha detectado la presencia de terbutilazina. El mapa de distribución de los puntos de muestreo de terbutilazina se muestra en la siguiente figura.

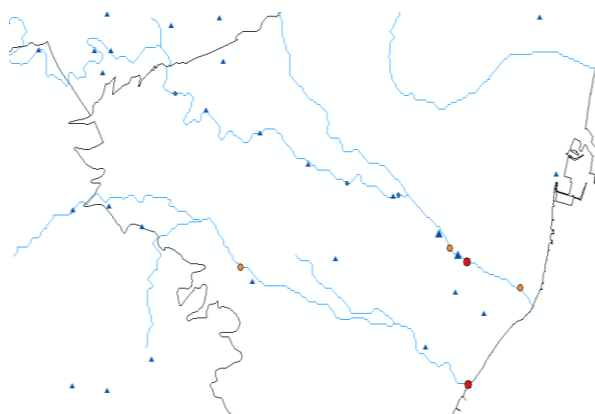


Figura 65. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en los ríos Mijares y Veo.

Las gráficas de evolución de terbutilazina en el río Mijares muestran picos muy altos en los niveles de concentración. En algunos de ellos, como en el Pantanet de Santa Quiteria, la concentración alcanzó niveles de más de 3 $\mu\text{g/L}$ en el año 2006, triplicando el nivel permitido para este herbicida en aguas superficiales. Aunque en los últimos registros la concentración de terbutilazina se mantiene constante en niveles más bajos, de menos de 0.5 $\mu\text{g/L}$.

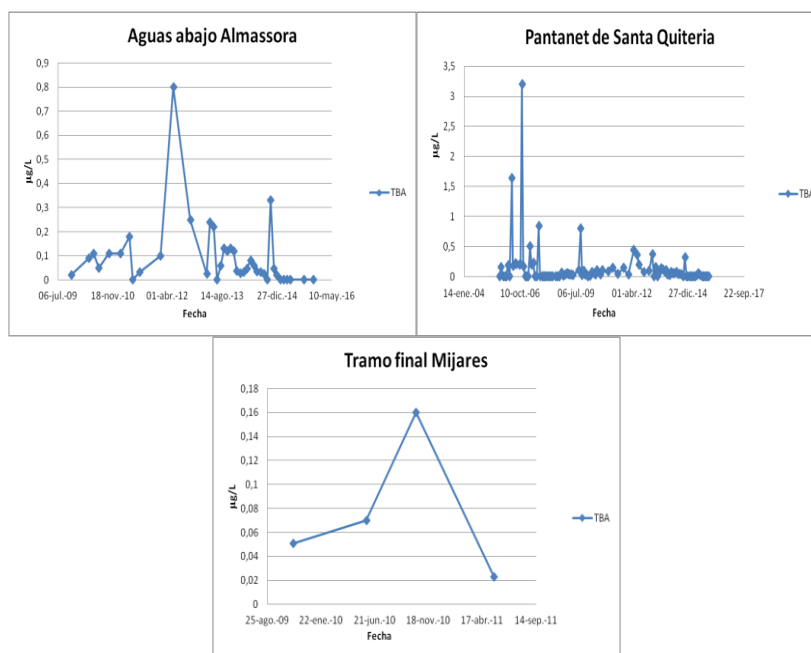


Figura 66. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del tramo final del Mijares

Las gráficas de evolución de terbutilazina en el río Veo muestran picos muy altos en los niveles de concentración en el Clot de la mare de Deu. En este punto, la concentración alcanzó niveles superiores a 5 µg/L en 2012, muy por encima del límite permitido. Además, no es la única vez que se alcanzaron concentraciones superiores al límite, si no que se han superado periódicamente. Este el punto que ha estado más contaminado por terbutilazina en aguas superficiales de la Confederación Hidrográfica del Júcar.

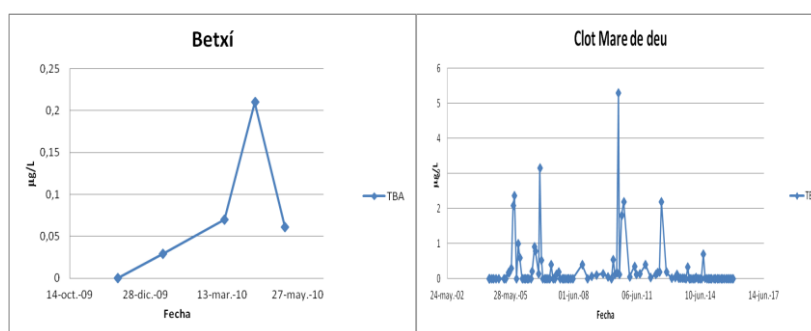


Figura 67. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del Veo

En ambos ríos se pueden deducir periodos dentro de un mismo año en los que la concentración aumenta y desciende bruscamente, coincidiendo en la mayoría de los casos con los ciclos de riego de los naranjos que se extienden por toda la zona.

A continuación se presenta las gráficas de evolución de la concentración de terbutilazina a lo largo del tramo analizado del río Mijares y en el río Veo. En estas gráficas se muestran también tanto los vertidos autorizados de estaciones de depuración de aguas residuales, como los retornos de riego que van a parar al cauce del río.

La gráfica del Mijares describe una crecida importante, entre el Pantanet de Villareal y el de Santa Quiteria, donde alcanza la concentración máxima, a partir de la cual se produce un descenso de la concentración del herbicida. En este tramo, se recibe el efluente de la EDARs de Villareal y Almassora.

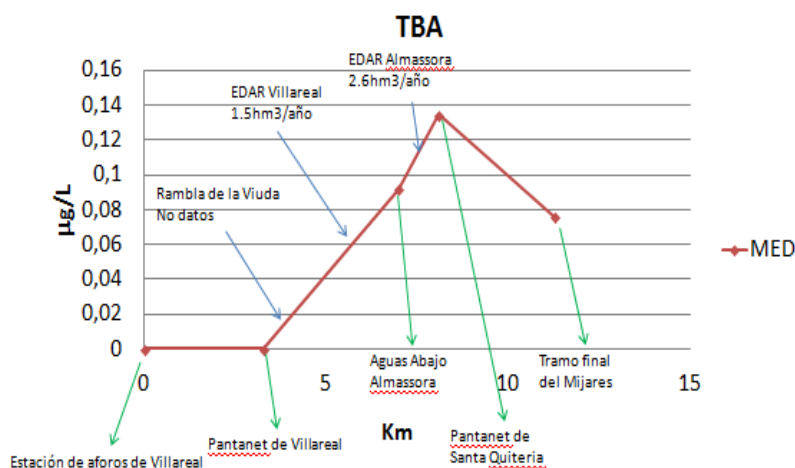


Figura 68. Evolución de la TBA en el tramo final del Mijares

La gráfica del Veo describe un aumento entre Betxí y el Clot de la Mare de Deu, donde alcanza la concentración máxima. Cabe destacar que la gráfica muestra el valor medio de la concentración de terbutilazina, que en el caso del Clot de la Mare de Deu se aleja mucho de los valores máximos que se han alcanzado en este punto. En este río únicamente tiene como vertido la Acequia de Matella

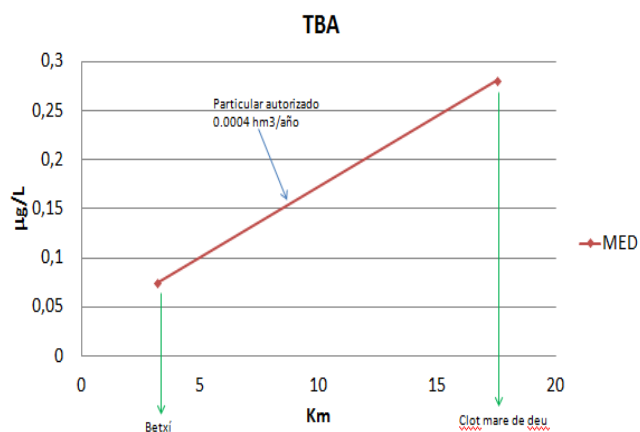


Figura 69. Evolución de la TBA en el río Veo

En el caso de la desetil-terbutilazina, la concentración se encuentra en concentraciones muy por debajo del límite marcado por la normativa en todo el río Mijares. Aunque en el río Veo se han obtenido concentraciones mayores también se encuentra por debajo del límite. El mapa de distribución de los puntos de muestreo se muestra en la siguiente figura

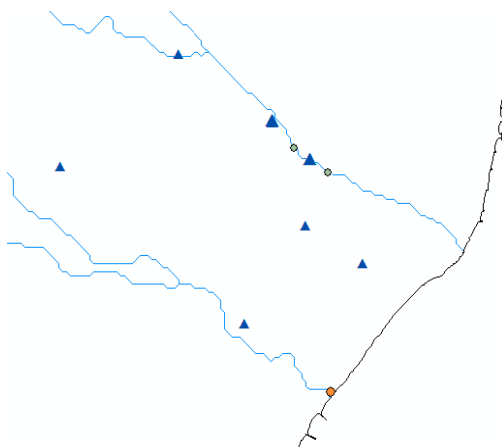


Figura 70. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBA en los ríos Mijares y Veo

Las gráficas de evolución de la concentración de terbutilazina en el río Mijares muestran picos a niveles bajos de concentración del herbicida. Los valores máximos de concentración se dieron en el año 2012 en el pantanet de Santa Quiteria, que llegaban a 0,05 µg/L. La media de la concentración en ambos casos coincide, por lo que la concentración de desetil-terbutilazina parece estabilizada en niveles de 0,009 µg/L.

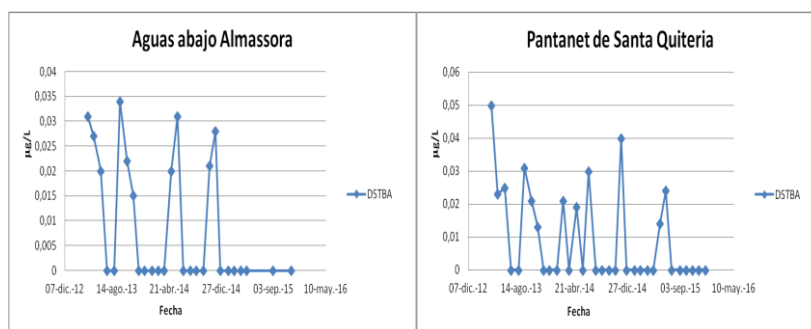


Figura 71. Evolución de la concentración de DSTBA en los puntos de muestreo del Mijares

En el caso del río Veo únicamente se cuenta con el punto del Clot de la Mare de Deu. La gráfica de evolución de la concentración muestra valores máximos de 0.18 en el año 2014 y en los últimos registros, que son desde 2015 hasta 2017 se mantiene constante sobre los 0.07 $\mu\text{g/L}$.

En ambos ríos se pueden deducir periodos dentro de un mismo año en los que la concentración aumenta y desciende bruscamente, coincidiendo en la mayoría de los casos con los ciclos de riego.

Finalmente en el caso de la desetil-terbumeton, los niveles de concentración de este compuesto se mantienen en valores muy debajo del límite. Únicamente se cuenta con un punto de muestreo en el que se ha detectado la presencia de desetil-terbumeton en cada uno de los ríos.

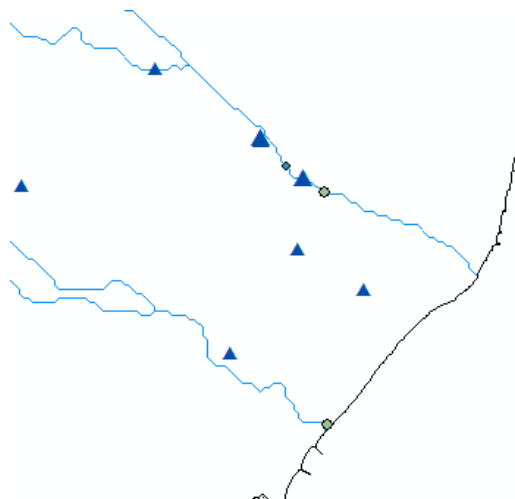


Figura 72. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de DSTBM en los ríos Mijares y Veo

A continuación se presentan las gráficas de los puntos de cada río, el Pantinet de Santa Quiteria en el Mijares, en el cual se ha detectado en dos ocasiones con valores de 0.025 y el Clot de la Mare de Deu, en el cual mantiene una concentración más o menos constante de 0.02 $\mu\text{g/L}$.

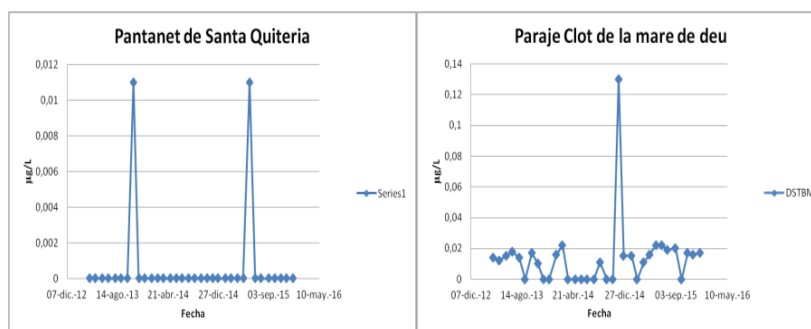


Figura 73. Evolución de la concentración de DSTBM en los ríos Mijares y Veo.

Una vez analizadas estas dos masas de agua, se puede afirmar por un lado, que el río Mijares ha sufrido graves problemas de contaminación por terbutilazina en el año 2006, en el que la media de concentración de este herbicida en el Pantanet de Santa Quiteria fue de $0.52 \mu\text{g/L}$ y la concentración superó el límite establecido en dos ocasiones, llegando a un valor máximo de $3.2 \mu\text{g/L}$, valor tres veces superior al límite.

No obstante, la media global de contaminación suma de los tres compuestos está muy por debajo del límite de aguas superficiales, aunque si supera el límite para aguas de consumo. La concentración media suma de los tres compuestos en Pantanet de Santa Quiteria es de $0.141 \mu\text{g/L}$.

| Media Anual | Pantanet de Sta Quiteria |
|---|--------------------------|
| TBA ($\mu\text{g/L}$) | 0,13 |
| DSTBA ($\mu\text{g/L}$) | 0,009 |
| DSTBM ($\mu\text{g/L}$) | 0,002 |
| Total ($\mu\text{g/L}$) | 0,141 |

Tabla 9. Concentración total de los tres compuestos en Pantanet de Santa Quiteria

El punto de muestreo se encuentra justo aguas debajo de la EDAR de Almazora, que recibe los retornos de riego de los cultivos que se albergan en toda esta zona. Esta puede ser la causante de la contaminación padecida.



Figura 74. Localización de la EDAR de Almazora y Pantanet de Santa Quiteria. Fuente: Google Earth

Actualmente, la concentración tanto en Pantanet de Santa Quiteria como en el resto de puntos de muestreo del río Mijares ha descendido hasta no detectarse. La última detección de cada compuesto se obtuvo en agosto de 2016 y en concentraciones cuya suma resulta $0.011 \mu\text{g/L}$.

El río Veo también ha padecido contaminación por terbutilazina varios años en el Clot de la Mare de Deu, concretamente entre 2005 y 2007 y los años 2010 y 2012. Fue en 2010 cuando se dieron las concentraciones más altas. La media de dicho año es de $1.15 \mu\text{g/L}$, por encima de la concentración permitida en estas masas de agua. Además, se alcanzó una concentración máxima de $5.2 \mu\text{g/L}$, que se trata del mayor valor obtenido en la Confederación Hidrográfica del Júcar y es cinco veces superior al límite.

La media global de contaminación en este caso también supera únicamente el límite para aguas de consumo, pero no supera el límite para aguas superficiales. La suma de las medias de los tres compuestos asciende a $0.334 \mu\text{g/L}$.

| Media Anual | Clot Mare de Deu |
|---|------------------|
| TBA ($\mu\text{g/L}$) | 0,27 |
| DSTBA ($\mu\text{g/L}$) | 0,052 |
| DSTBM ($\mu\text{g/L}$) | 0,012 |
| Total ($\mu\text{g/L}$) | 0,334 |

Tabla 10 Concentración total de los tres compuestos en Clot mare de deu

Actualmente, la concentración de terbutilazina en Clot de la Mare de ha descendido hasta no detectarse. La última detección de terbutilazina se obtuvo 2015 y su valor fue de $0.01 \mu\text{g/L}$. Sin embargo, si se ha detectado la presencia de desetil-terbutilazina y desetil-terbumeton, aunque en

concentraciones muy bajas. Estas detecciones se deben a que la desembocadura del río Veo se encuentra soterrada y por lo tanto se estanca ahí el agua, aumentando el tiempo de retención y provocando la formación de estos productos.



Figura 75. Desembocadura del río Veo. Fuente: Google Earth

5.1.8 Río Serpis

La siguiente masa de agua superficial que se ha analizado es el río Serpis. A continuación se muestra el mapa de distribución de puntos de muestreo, en él puede observarse que a priori sólo hay un punto que podría tener problemas de contaminación en este río.

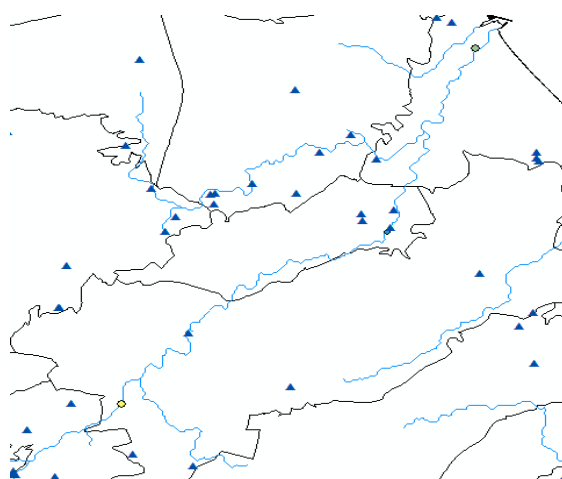


Figura 76. Distribución de puntos de muestreo y vertidos autorizados de TBA en el río Serpis

Las gráficas de evolución temporal en los puntos donde se han recogido las muestras indican que, excepto en una ocasión en el Embalse de Beniarrés, donde se dio una concentración de $0.17 \mu\text{g/L}$

en el año 2011, la media en todo el río se mantiene en niveles inferiores a $0.03 \mu\text{g/L}$, nivel muy por debajo del límite establecido.

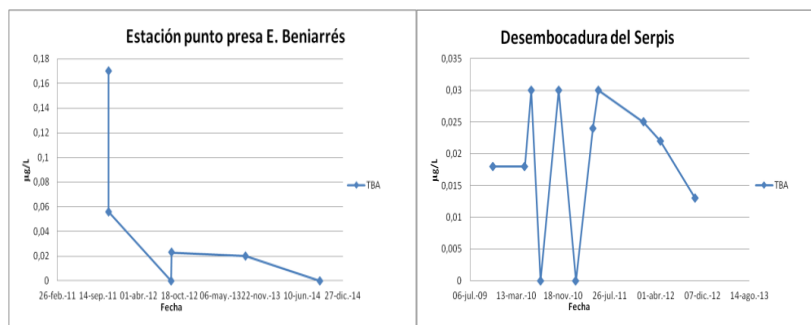


Figura 77. Evolución de la concentración de TBA en los puntos de muestreo del río Serpis

A continuación se muestra la gráfica de evolución de la concentración de terbutilazina desde el embalse de Beniarrés hasta la desembocadura en Gandía. En este tramo de río se reciben los vertidos de las EDARs de Lorcha y Montecorona, además del río Bernisa, casi en la desembocadura, del cual no se tienen datos.

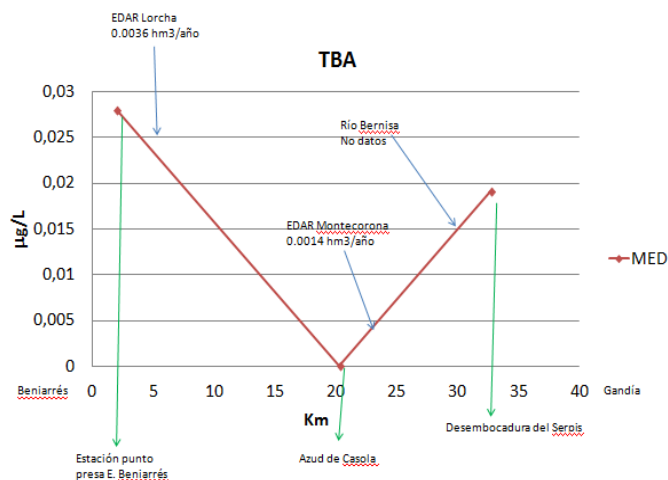


Figura 78. Evolución de la TBA en el río Serpis

A la vista del análisis realizado sobre la terbutilazina en el río Serpis, se puede concluir que no se encuentra en problemas por este compuesto, ya que las concentraciones se mantienen en concentraciones muy cercanas a cero. No se ha detectado la presencia de ninguno de los otros compuestos analizados.

5.2 AGUAS SUBTERRÁNEAS

5.2.1 Plana de València Sur

La Plana de València Sur limita al N y al S con las localidades de Almussafes y Alcira respectivamente, en la provincia de València. El límite oriental se define en el mar Mediterráneo, y el límite meridional en las Sierras de la Murta y de las Agujas. Al O el límite se extiende englobando las poblaciones de Llombai, Catadau y Alcántara de Júcar. (IGME, 2007)

Respecto a la Terbutilazina, la distribución de los puntos de muestreo es la que se muestra en la figura 71. Se han analizado los diferentes sondeos para conocer la situación de aquellos en los que se ha detectado la presencia de la terbutilazina. A primera vista, puede apreciarse que no hay ningún punto en rojo, lo que parece indicar que no se superen los límites máximos de concentración, al menos en los valores medios.

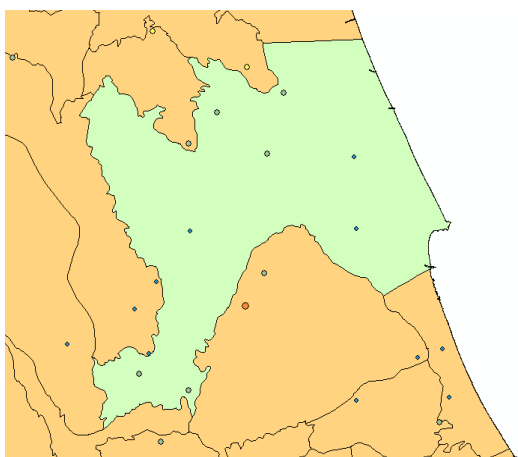


Figura 79. Puntos de muestreo de TBA en Plana de València sur y alrededores

Para realizar el diagnóstico de una forma más profunda, se ha dividido la zona agrupando puntos de sondeo cercanos. De esta forma, la primera zona que se puede distinguir es la correspondiente al norte del acuífero de La Contienda, en la que se encuentra el pozo de San Miguel, en el cuál sólo hay una muestra en la que se detecta, con un valor muy alto ($0.12 \mu\text{g/L}$) en el año 2012 y al sur del acuífero Buñol-Cheste, donde se encuentra el Pozo La Purísima, donde se repite un único valor detectado con un valor aún mayor ($0.32 \mu\text{g/L}$) en el mismo año por lo que podrían tratarse de contaminación puntual. Las gráficas correspondientes son las que se muestran a continuación.

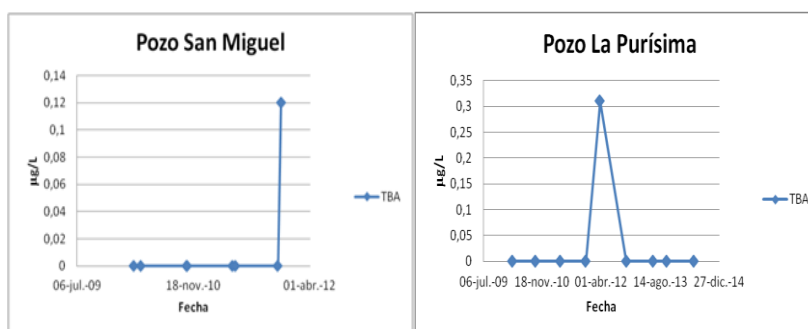


Figura 80. Evolución de concentración de la TBA en el Pozo San Miguel y en el Pozo La Purísima

La siguiente zona analizada es la que engloba el sur de La Contienda y los pozos localizados en el norte de la Plana de València Sur. En estos pozos no se aprecia mucha variabilidad en los datos, ni valores altos, se mantiene una media de 0.02 µg/L en toda la zona, resultando el valor más elevado de 0.08 µg/L en el Pozo Montesol en el año 2011. Las gráficas correspondientes a estos sondeos son las que se muestran a continuación:

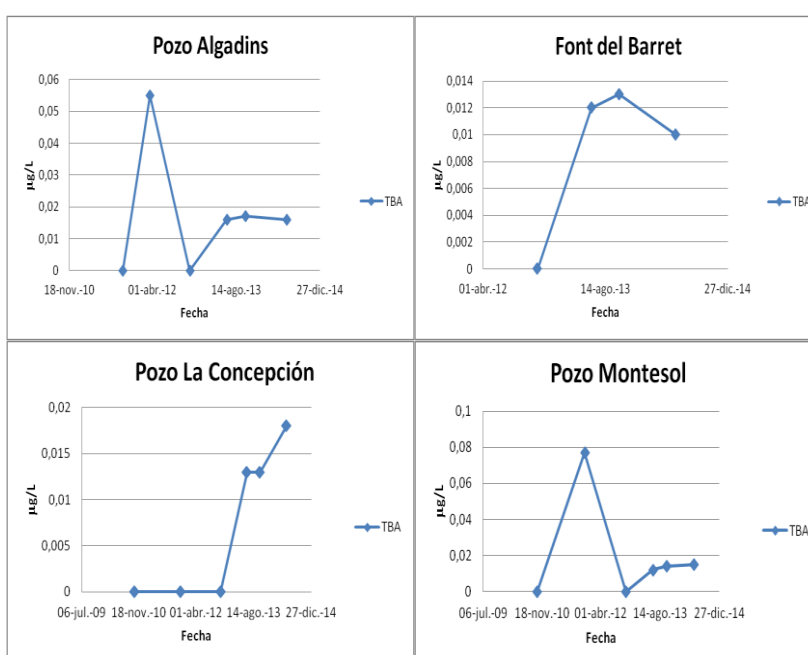


Figura 81. Evolución de concentración de la TBA en los pozos: Algadins, Font del Barret, Montesol y La Concepción

La siguiente zona analizada es la correspondiente al norte del acuífero Sierra de las Agujas, en esta zona se han detectado valores por encima de los límites permitidos en aguas subterráneas, concretamente en el Pozo Gandia, en el cual en 2012 se registró un valor de 0.26 µg/L. Sin embargo los últimos registros disponibles parecen indicar que la concentración está disminuyendo,

el último sondeo que se realizó arroja un valor de concentración de 0.05 µg/L. A continuación se muestran los gráficos de estos pozos.

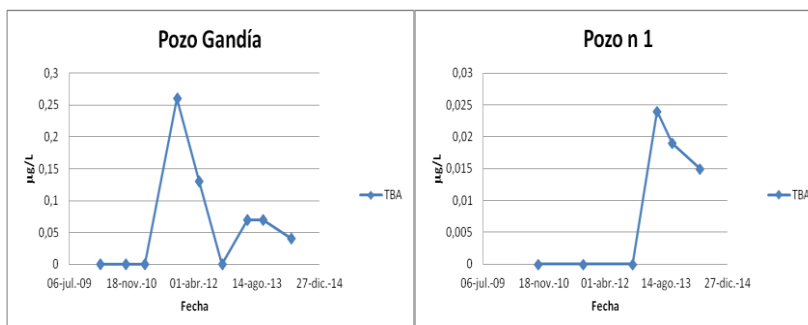


Figura 82. Evolución de concentración de la TBA en los pozos: Gandia y N1

La última zona analizada es la correspondiente al suroeste de la Plana de València Sur. En esta zona es en la que se ha detectado mayor variabilidad en los datos, con subidas y bajadas cíclicas, observables de forma clara en el sondeo Las Salinas. Sin embargo, los valores medios de la zona rondan los 0.01 µg/L, por lo que no suponen un riesgo potencial.

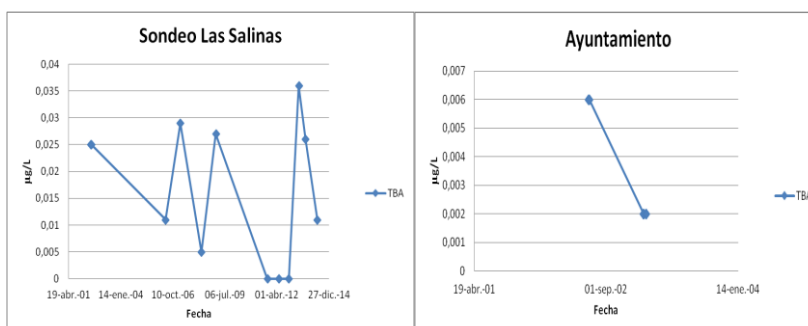


Figura 83. Evolución de concentración de la TBA en los pozos: Sondeo Las Salinas y Ayuntamiento

En el resto de espacio ocupado por la zona de la Plana de València Sur, o bien no existen pozos de muestreo y por lo tanto no se tienen datos, o bien los resultados de laboratorio indican que no existe presencia del compuesto.

A continuación se analiza el compuesto de degradación desetil-terbutilazina, del cual en principio se podría esperar que se encontrara en mayores concentraciones que la terbutilazina, debido a su mayor persistencia y a tratarse de un metabolito de este. La figura 76 muestra la localización de los pozos en los que se han tomado muestras para su análisis.

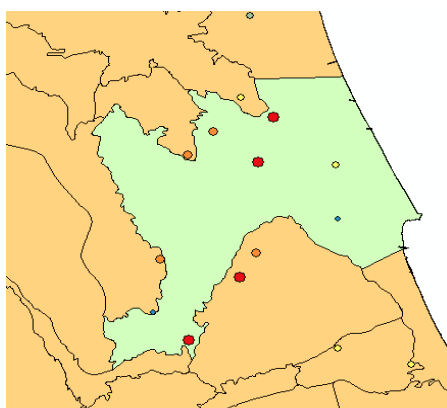


Figura 84. Puntos de muestreo de DSTBA en Plana de València sur y alrededores

Continuando con la distribución de zonas establecida para la terbutilazina, la primera zona que se distingue es la correspondiente al sur del acuífero de La Contienda y de Buñol-Cheste y al norte de la Plana de València Sur. En estos pozos se observa poca variabilidad en los datos de concentración del compuesto y la media obtenida para la zona arroja un valor aproximado por encima de $0.1 \mu\text{g/L}$, el cual parece mantenerse constante en los años de muestreo disponibles.

Únicamente el pozo La Purísima se aleja de estos valores, dando como resultado un valor medio de $0.025 \mu\text{g/L}$. En el Pozo Montesol únicamente se dispone de un valor de 2014 que asciende hasta los $0.09 \mu\text{g/L}$, apenas $0.01 \mu\text{g/L}$ por debajo de la media zonal y del límite establecido por la normativa. Las gráficas correspondientes son las que se muestran a continuación

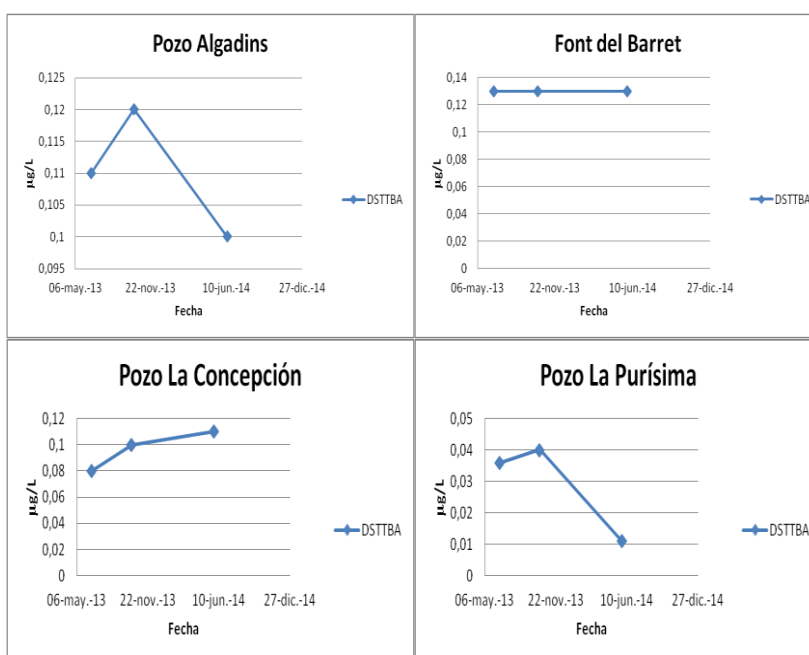


Figura 85. Evolución de concentración de la DSTBA en los pozos: Algadins, Font del Barret, La Concepción y La Purísima

La siguiente zona analizada es la correspondiente al norte del acuífero Sierra de las Agujas y a la zona este de Sierra del Ave. En esta zona se han detectado valores por encima de los límites permitidos en aguas subterráneas, repitiendo el patrón detectado para la terbutilazina. Los valores medios están en torno a 0.15 $\mu\text{g/L}$. En el Pozo Gandía, se observan unos valores por encima de los 0.2 $\mu\text{g/L}$ que parecen mantenerse constantes. El pozo Manantial de Massalavés arroja unos valores constantes de 0.05 $\mu\text{g/L}$, siendo el único pozo de esta zona que cumple con la normativa. A continuación se muestran los gráficos de estos pozos.

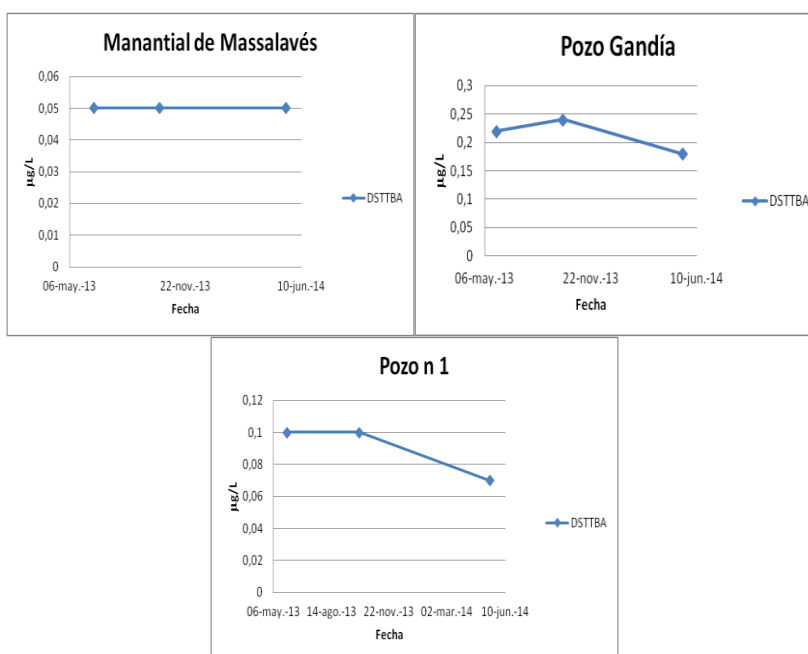


Figura 86. Evolución de concentración de la DSTBA en los pozos: Manantial de Massalavés, Gandía y N1

La última zona que queda por analizar es la correspondiente al sur de la Plana de València Sur, concretamente al Sondeo Las Salinas. En este pozo se han detectado las concentraciones más altas del compuesto desetil-terbutilazina para este acuífero, 0.5 $\mu\text{g/L}$ en 2013. Sin embargo los últimos datos que se recogen indican que esa concentración ha caído hasta los 0.05 $\mu\text{g/L}$ aproximadamente.

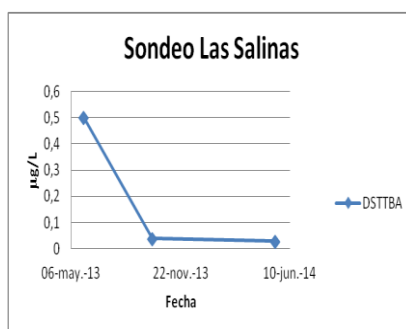


Figura 87. Evolución de concentración de la DSTBA en Sondeo Las Salinas

En el resto de espacio ocupado por la zona de la Plana de València Sur, o bien no existen pozos de muestreo y por lo tanto no se tienen datos, o bien los resultados de laboratorio indican que no existe presencia del compuesto.

Finalmente se llega al análisis del compuesto de degradación del terbumeton, el desetil-terbumeton. El mapa de localización de los puntos de muestreo es el que se muestra en la figura 80. La distribución de zonas en este caso es similar a los anteriores, los resultados obtenidos tienen bastante similitud a los del compuesto desetil-terbutilazina.

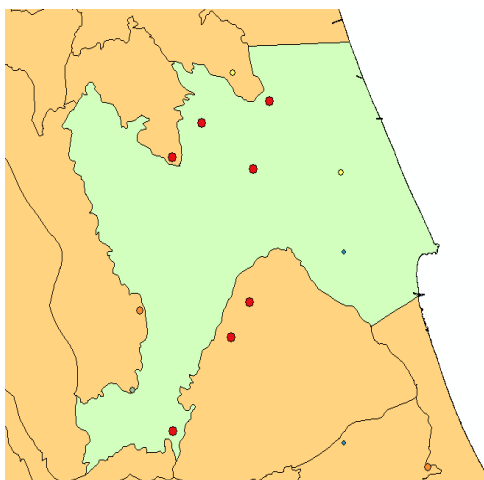


Figura 88. Puntos de muestreo de DSTBM en Plana de València sur y alrededores

La primera zona que se distingue es la correspondiente al sur del acuífero de La Contienda y de Buñol-Cheste y al norte de la Plana de València Sur. En estos pozos se observa poca variabilidad en los datos de concentración del compuesto.

El valor más alto se ha detectado en el Pozo Algadins con un valor de 0.22 µg/L y la media obtenida para la zona arroja un valor aproximado de 0.17 µg/L, el cual parece mantenerse

constante en los años de muestreo disponibles. Esta zona se encuentra por encima de los límites vigentes.

De nuevo es el pozo La Purísima el único que se aleja de estos valores, arrojando valores de 0.04 $\mu\text{g/L}$ en 2013. En el Pozo Montesol únicamente se dispone de un valor de 2014 que asciende hasta los 0.17 $\mu\text{g/L}$, coincidiendo con la media zonal. Las gráficas correspondientes son las que se muestran a continuación.

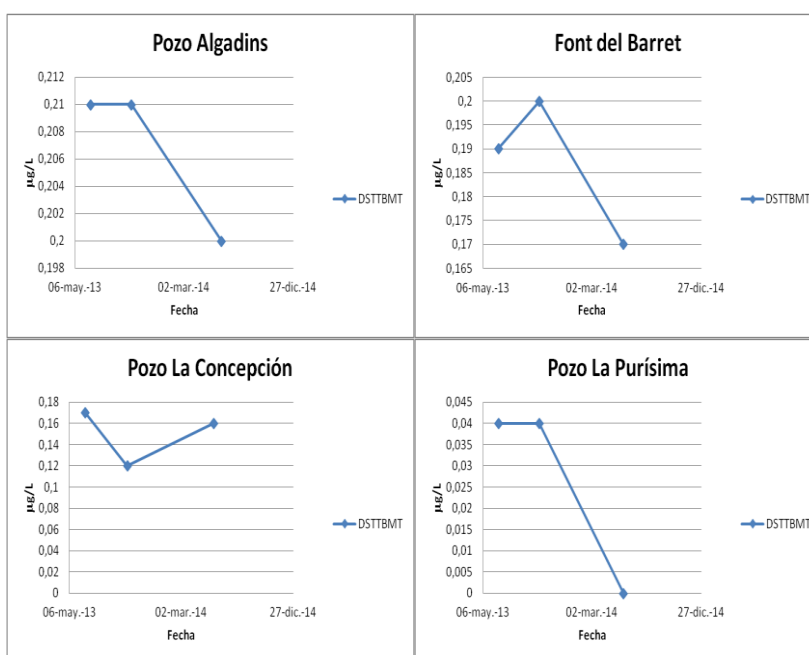


Figura 89. Evolución de concentración de la DSTBM en los pozos: Algadins, Font del Barret, La Concepción y La Purísima

La siguiente zona analizada es la correspondiente al norte del acuífero Sierra de las Agujas y a la zona este de Sierra del Ave. En esta zona se han vuelto a detectar valores por encima de los límites permitidos en aguas subterráneas, repitiendo el patrón detectado en los compuestos anteriores. Los valores medios están en torno a 0.2 $\mu\text{g/L}$. En el Pozo Gandia, se observan unos valores por encima de los 0.5 $\mu\text{g/L}$ que parecen mantenerse constantes. El pozo Manantial de Massalavés arroja unos valores constantes de 0.06 $\mu\text{g/L}$, siendo el único pozo de esta zona que cumple con la normativa. A continuación se muestran los gráficos de estos pozos.

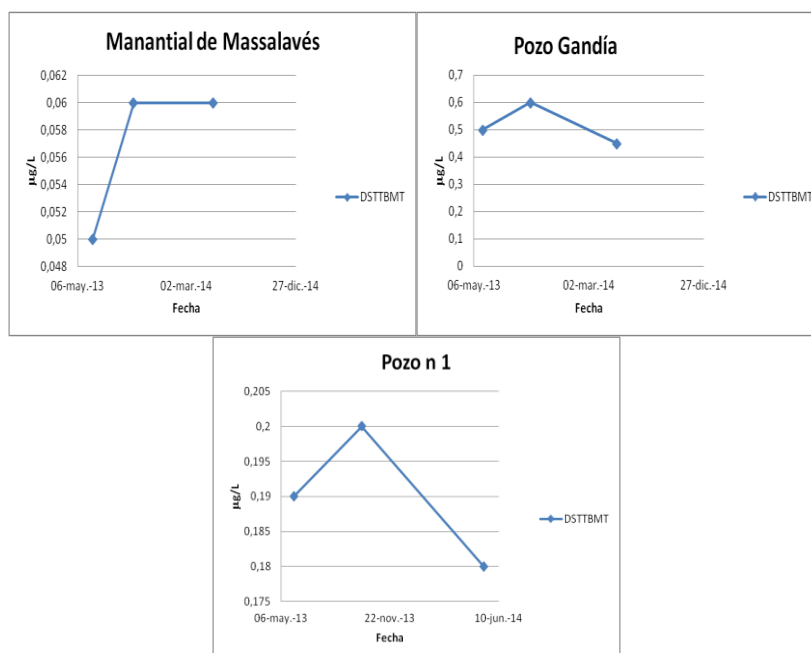


Figura 90. Evolución de concentración de la DSTBM en los pozos: Manantial de Massalavés, Gandía y N1

La última zona que queda por analizar es la correspondiente al sur de la Plana de València Sur, concretamente al Sondeo Las Salinas. En este pozo se han detectado las concentraciones más altas del compuesto desetil-terbumeton para este acuífero, 0.9 µg/L en 2013. Los últimos datos que se recogen indican que esa concentración ha caído hasta los 0.1 µg/L aproximadamente, igualando el límite permitido por la normativa vigente.

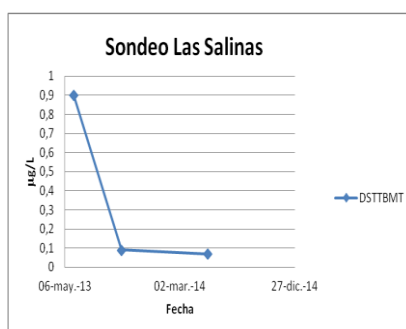


Figura 91. Evolución de concentración de la DSTBM en Sondeo Las Salinas.

Por lo tanto, a nivel global, se puede decir que la Plana de València Sur no sufre ni ha sufrido problemas del herbicida terbutilazina, sin embargo, sí se han registrado concentraciones por encima del límite vigente de desetil-terbutilazina y desetil-terbumeton.

La contaminación por terbutilazina se ha registrado de forma puntual en esta masa de agua subterránea, localizándose en los municipios de Barcheta, al que le corresponde el Pozo Gandía y

el municipio de Manuel, en el cual se destaca la gran variabilidad de la concentración de terbutilazina. Por otro lado, también se ha registrado contaminación puntual en el acuífero Buñol-Cheste, limítrofe con la Plana de València Sur.

La contaminación producida por los productos de degradación, sí que ha sido importante en este acuífero. Las zonas más contaminadas, que han estado por encima del límite permitido, se repiten tanto para la desetil-terbutilazina como para la desetil-terbumeton.

En la zona que alberga los municipios de Almussafes y Picassent, se han obtenido valores medios de desetil-terbutilazina de 0.1 $\mu\text{g/L}$ y de desetil-terbumeton de 0.2 $\mu\text{g/L}$. En el acuífero Sierra de las Agujas, donde se encuentran los municipios de Barcheta y Alzira, la concentración medida en los dos pozos arroja valores medios de 0.1 $\mu\text{g/L}$ y 0.2 $\mu\text{g/L}$ para la desetil-terbutilazina y de 0.2 $\mu\text{g/L}$ y 0.5 $\mu\text{g/L}$ para la desetil-terbumeton. El municipio de Manuel, por su parte, ha registrado valores de desetil-terbutilazina de 0.05 $\mu\text{g/L}$ y de desetil-terbumeton de 0.1 $\mu\text{g/L}$.

En este último caso, el valor de la desetil terbutilazina no supera el límite, pero es interesante mencionarlo, ya que como se puede observar, los valores de desetil-terbumeton son exactamente el doble que los de desetil-terbutilazina. Esto podría indicar una cierta correspondencia entre herbicidas y productos de degradación, que deberá ser estudiada con mayor profundidad.

Otro dato importante que se extrae del análisis es que la concentración de desetil-terbutilazina es en muchos casos cinco veces más que la de terbutilazina, por lo que es de suponer que este último compuesto llega al acuífero prácticamente degradado y que el tiempo de persistencia del producto de degradación es mucho mayor que el del original.

5.2.2 Plana de València Norte

La Plana de València Norte comprende la zona costera entre las localidades de Puig y la parte más meridional de la Albufera, en las proximidades de las pedanías del Palmar y el Perellonet, en el término de València. Al norte limita con la Plana de Sagunt, en las proximidades de la localidad de Puig. Al oeste se encuentran las poblaciones de Paterna, Chiva y Picassent. Al este limita con el mar Mediterráneo. (IGME, 2007)

Respecto a la Terbutilazina, la distribución de los puntos de muestreo es la que se muestra en la figura 37. A primera vista, puede apreciarse que no se detecta en toda la zona costera del acuífero

y que no hay ningún punto en rojo, lo que parece indicar que no se superen los límites máximos de concentración, al menos en los valores medios.

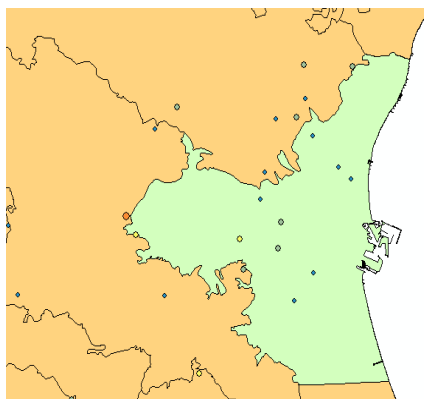


Figura 92. Localización de puntos de muestreo en la Plana de València Norte y alrededores

La primera zona analizada corresponde al acuífero Lliria-Casinos, en él se encuentran varios pozos y en algunos de ellos no se ha detectado la presencia del herbicida. En los puntos donde sí se ha detectado, los valores son constantes y muy por debajo del límite, estableciéndose una media de $0.006 \mu\text{g/L}$ con muy poca variabilidad. Únicamente el pozo San Antonio difiere de estos valores, arrojando un valor de $0.05 \mu\text{g/L}$ en 2011, sin embargo, los últimos sondeos indican que no se detecta la presencia de la terbutilazina. Las gráficas correspondientes a esta zona se muestran a continuación.

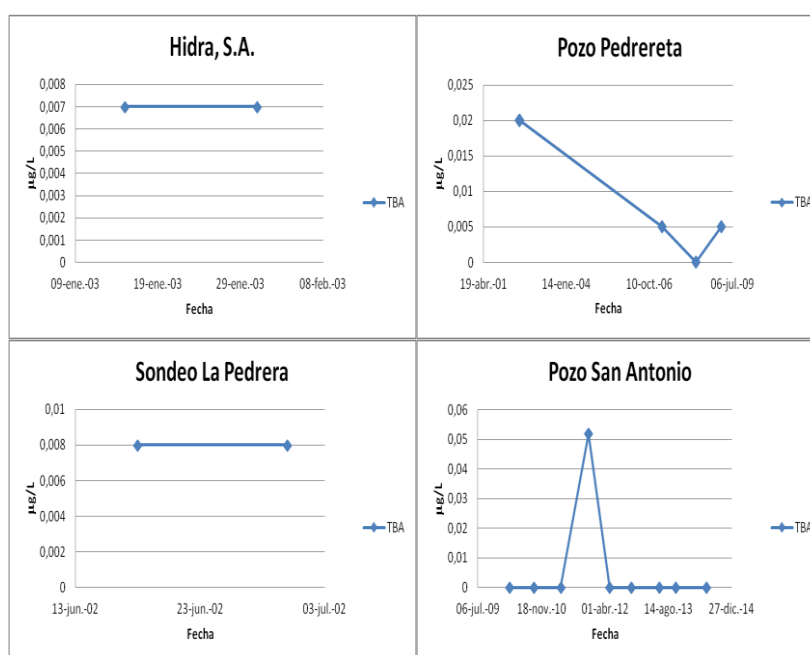


Figura 93. Evolución de concentración de la TBA en los pozos: Hidra, S.A, Pedrera, La Pedrera y San Antonio.

La siguiente zona que se analiza es la correspondiente al oeste del acuífero, en esta parte se abarcan los pozos correspondientes a los municipios de Buñol y Cheste. En esta zona se han detectado incumplimientos en el pasado, concretamente en el año 2009 en el Pozo San Álvaro, con un valor de 0.14 $\mu\text{g/L}$ y de aproximadamente 0.1 $\mu\text{g/L}$ en el pozo Llano de Cuarte. Sin embargo, los últimos sondeos no detectan la presencia del herbicida. A continuación se muestran las gráficas correspondientes a esta zona.

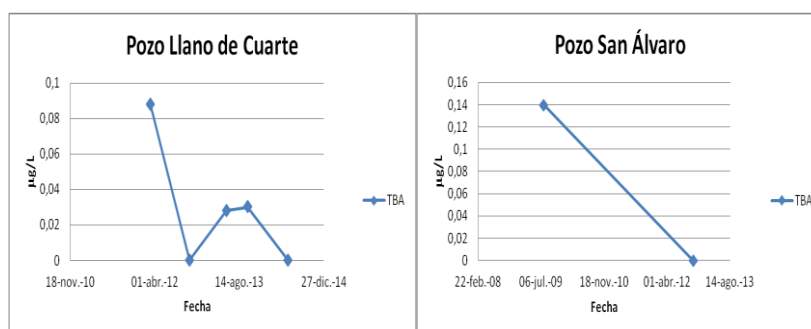


Figura 94. Evolución de concentración de la TBA en los pozos: Llano de Cuarte y San Álvaro

La última parte analizada corresponde a la zona central de la Plana de València Norte, en esta zona los valores detectados permanecen constantes en concentraciones muy por debajo del límite, estableciendo un valor medio de 0.005 $\mu\text{g/L}$. En el pozo Bovalar 10, se ha detectado un valor de concentración de 0.34 $\mu\text{g/L}$, pero dado que sólo un dato arroja este valor y el resto de muestras no detectan la presencia del compuesto, se deduce que se trata de contaminación puntual. A continuación se muestran las gráficas correspondientes.

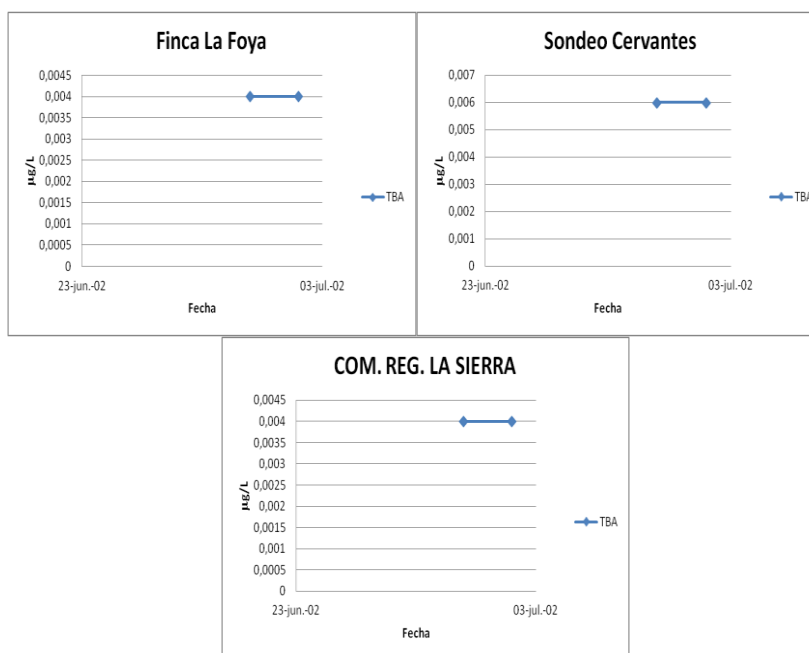


Figura 95. Evolución de concentración de la TBA en los pozos: Finca La Foya, Sondeo Cervantes y Com. Reg La Sierra

En el caso del metabolito de la terbutilazina, la desetil-terbutilazina, el mapa de distribución de los puntos de sondeo indica varias zonas en las que no se detecta este compuesto, como puede observarse en la figura 88, donde en la zona costera y parte de la central, casi lindando con Llíria-Casinos, los resultados de los análisis no detectaron la presencia del herbicida.

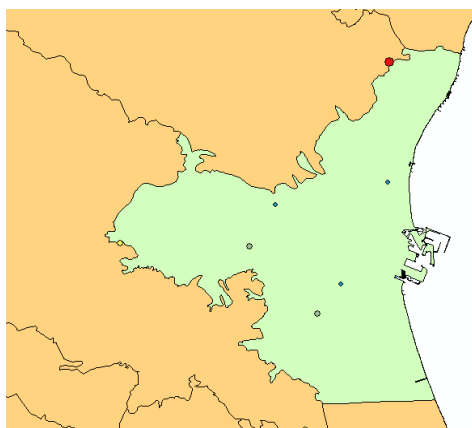


Figura 96. Distribución de puntos de muestreo de DSTBA en Plana de València norte

La primera zona analizada corresponde al acuífero Llíria-Casinos, en esta ocasión únicamente se cuenta con el pozo San Antonio, en el cual se ha detectado la presencia de desetil-terbutilazina en concentraciones constantes superiores al límite permitido. La concentración de la última medición registrada indica un valor de 0.11 $\mu\text{g/L}$. La gráfica correspondiente a esta zona es la siguiente.

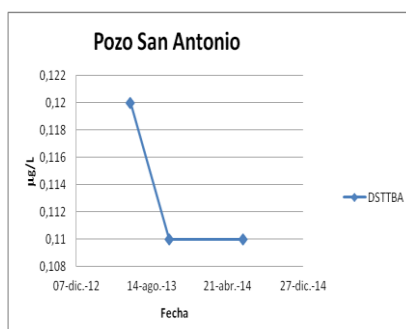


Figura 97. Evolución de concentración de la DSTBA en el pozo San Antonio

La siguiente parte de esta zona que se analiza es la correspondiente a Buñol-Cheste. Únicamente se tiene un dato de muestreo del pozo Llano de cuarte, que indica que la concentración de desetil-terbutilazina era de 0.038 µg/L en 2014.

Finalmente, en la parte de la Plana de València norte cercana al límite sur con Buñol-Cheste, se encuentran dos pozos en los que la concentración de desetil-terbutilazina es baja y con poca variabilidad, con una media aproximada de 0.02 µg/L. Las gráficas correspondientes a estos pozos se muestran a continuación.

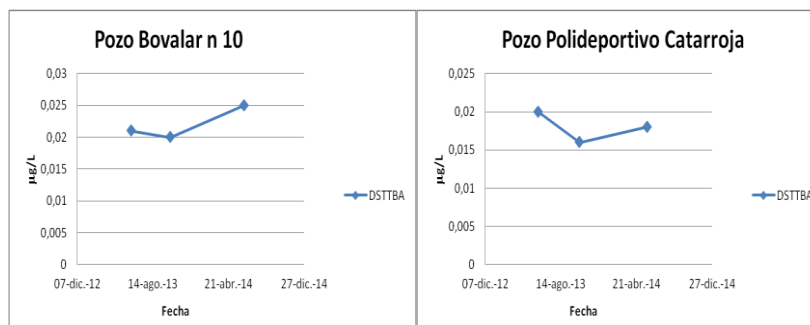


Figura 98. Evolución de concentración de la DSTBA en los pozos Bovalar 10 y Polideportivo Catarroja.

El caso de la desetil-terbumeton es bastante más simple de analizar, ya que este compuesto no se detecta en ningún pozo correspondiente al acuífero Plana de València Norte.

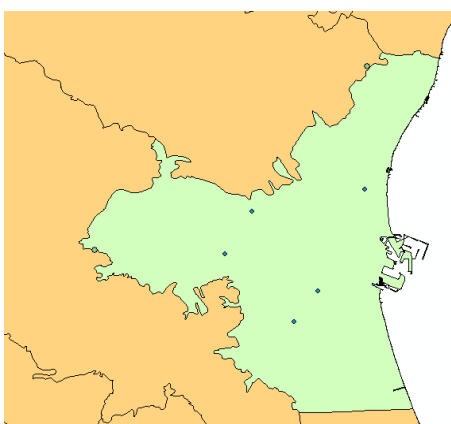


Figura 99. Distribución de puntos de muestreo de DSTBA en Plana de València norte

En la zona correspondiente a Buñol-Cheste, al oeste de la Plana, el pozo Llano de Cuarte indica una concentración del producto de degradación de la terbumeton de 0.021 $\mu\text{g/L}$ y en la zona de Llíria-Casinos, al norte de la Plana, el pozo San Antonio muestra unas concentraciones constantes en torno a 0.011 $\mu\text{g/L}$. La gráfica de este último pozo se muestra a continuación.

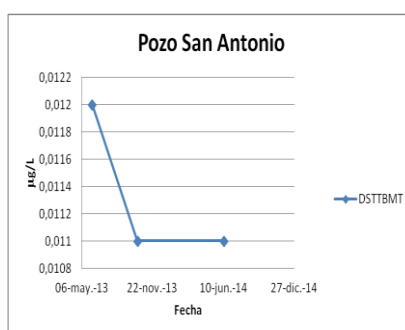


Figura 100. Evolución de concentración de la DSTBM en el pozo San Antonio

A la vista de estos resultados, se puede afirmar que la Plana de València norte no sufre ni ha sufrido problemas de contaminación por ninguno de los compuestos analizados. Tanto la terbutilazina y el desetil-terbumeton únicamente han sido detectadas en concentraciones muy bajas que no superan en ningún caso los 0.006 $\mu\text{g/L}$ para la terbutilazina y 0.021 $\mu\text{g/L}$ en el único registro de desetil-terbumeton.

En el caso de la desetil-terbutilazina sí se ha registrado contaminación en 2014 en la zona norte del acuífero, lindando con Llíria-Casinos, en el pozo San Antonio. En este el valor medio de concentración de este compuesto es de 0.11 $\mu\text{g/L}$ y se mantiene constante.

Al igual que sucedía en la Plana de València Sur, en la parte central de la Plana de València Norte la concentración de desetil-terbutilazina vuelve a ser cinco veces superior a la de terbutilazina, lo que empieza a marcar una tendencia.

5.2.3 Planas de Sagunt y Castellón

La Plana de Sagunt comprende la zona costera entre las localidades de Puig y la de Almenara, en Al norte limita con la Plana de Castellón. Al oeste se encuentra el acuífero Medio Palancia, al sur limita tanto con la Plana de València Norte como con Llíria-Casinos y al este limita con el Mar Mediterráneo.

La Plana de Castellón, por su parte, comprende la zona costera entre las localidades de Almenara y Benicasim. Limita al norte con los Maestrazgos oriental y occidental y con Lucena-Alcora, al oeste limita con Onda-Espadán y Medio Palancia, al sur limita con la Plana de Sagunt y al este limita con el Mar Mediterráneo.

En esta tercera zona de masas de agua subterránea, la terbutilazina sigue la distribución que se representa en la figura 93. Se pueden apreciar dos zonas con posible contaminación, una al este de la plana de Sagunt, en el acuífero Medio Palancia y otra en la parte central de la Plana de Castellón, en las proximidades a la localidad de Burriana.

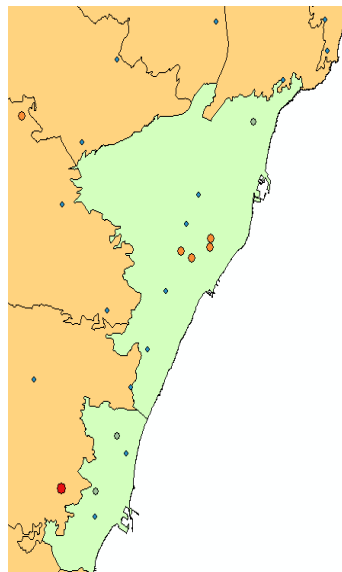


Figura 101. Distribución de puntos de muestreo de TBA en Planas de Castellón y Sagunt

En la zona norte de la Plana de Castellón, casi lindando con el Maestrazgo Oriental, se encuentra el pozo Fuente La Reina. En este pozo los niveles detectados de terbutilazina siempre han estado muy por debajo del límite, alcanzando una concentración máxima en 2013 de 0.015 $\mu\text{g/L}$.

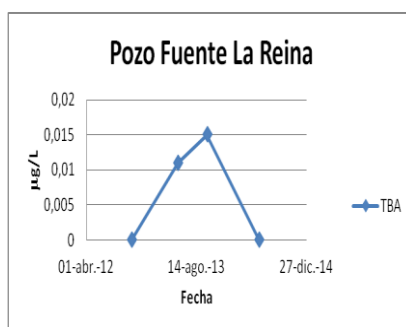


Figura 102. Evolución de concentración de la TBA en el pozo Fuente la Reina

En la zona central de la Plana de Castellón, aproximadamente en la localidad de Burriana, se encuentran varios pozos de los cuales únicamente se tiene un registro que data del año 2003. En todos estos pozos la concentración era de 0.05 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, también se encuentra el pozo Cap del Terme, en el cual la concentración de terbutilazina parece estabilizarse en valores superiores a 0.1 $\mu\text{g/L}$ hasta finales del año 2014.

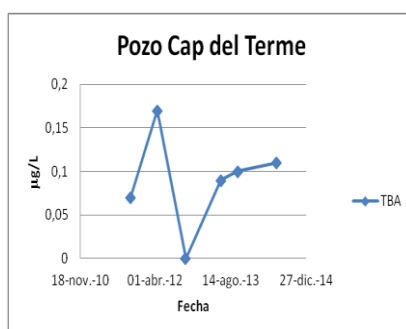


Figura 103. Evolución de concentración de la TBA en el pozo Cap del Terme

En la Plana de Sagunt, se ha detectado la presencia de terbutilazina en dos pozos. En el pozo de Sagunt, la concentración es muy baja y los datos de muestreo muy antiguos. En el pozo CR Realengo la concentración de terbutilazina del último dato registrado es de algo más de 0.03 $\mu\text{g/L}$.

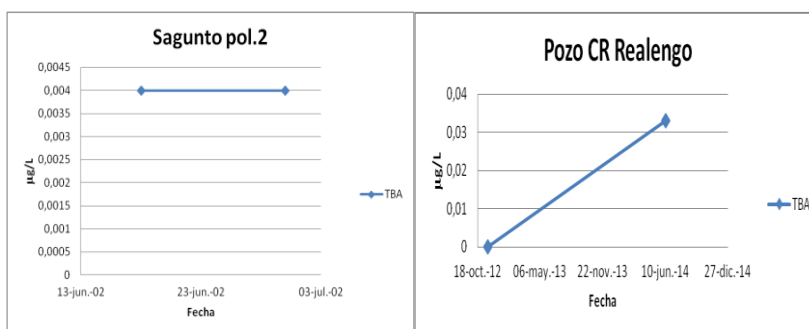


Figura 104. Evolución de concentración de la TBA en los pozos Sagunt y CR Realengo

Finalmente, en el acuífero Medio Palancia, se encuentra el pozo Sondeo Maladicha. Este el punto con concentraciones de terbutilazina más altas de la zona analizada. En este pozo la concentración del herbicida ha llegado hasta los 0.9 µg/L, concentración muy por encima del límite permitido. Sin embargo tiene grandes fluctuaciones y en los últimos registros no se detectó la presencia del herbicida. La gráfica del Sondeo Maladicha se muestra a continuación.

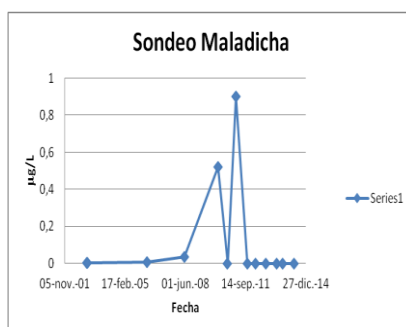


Figura 105. Evolución de concentración de la TBA en el pozo Sondeo Maladicha

En el caso de la desetil-terbutilazina, la distribución de puntos de muestreo es la que se muestra a continuación. A priori, la gama de colores observada parece indicar que las concentraciones de este producto de degradación van a ser mayores que las detectadas de terbutilazina.

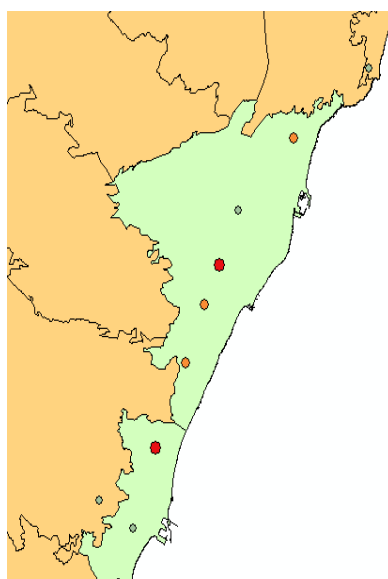


Figura 106. Distribución de puntos de muestreo de DSTBA en Planas de Castellón y Sagunt

Siguiendo el mismo orden establecido en la terbutilazina, el pozo Fuente la Reina, al norte de la Plana de Castellón, indica una concentración de este compuesto de $0.06 \mu\text{g/L}$ en 2014, esta concentración fue descendiendo desde $0.1 \mu\text{g/L}$. Algo más al sur se encuentra el Pozo 2, el cual indica una concentración mucho más baja, de apenas $0.021 \mu\text{g/L}$.

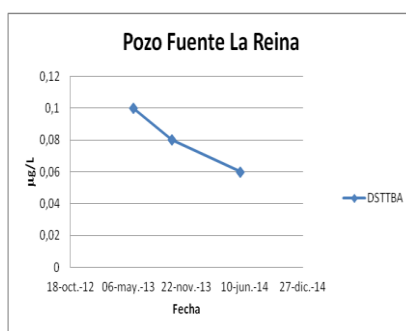


Figura 107. Evolución de concentración de la DSTBA en el pozo Fuente la Reina

En la zona central y sur de la Plana de Castellón, la concentración es más constante, pudiéndose establecer una media zonal de $0.1 \mu\text{g/L}$. En dos de los pozos supera, ha superado y/o puede superar el límite. El caso más extremo es el pozo Cap del Terme, en el que la que la concentración iba en aumento y se situaba en $0.17 \mu\text{g/L}$ en 2014. Por otra lado el caso más bajo es el Pozo n1 en el que la concentración desciende y se situaba en torno a $0.04 \mu\text{g/L}$.

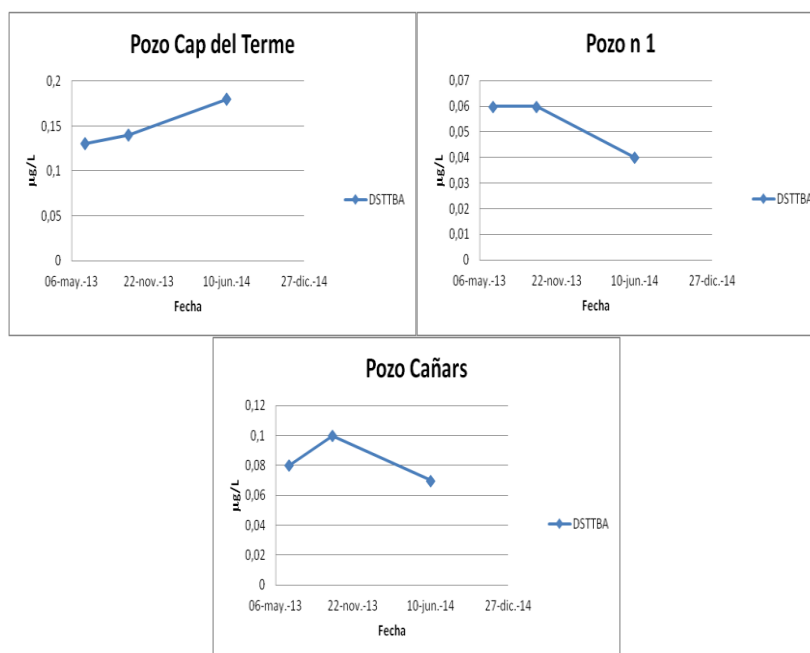


Figura 108. Evolución de concentración de la DSTBA en los pozos Cap del Terme, n1 y Cañars.

En la parte norte de la Plana de Sagunt, el pozo CR Realengo indica una concentración de desetil-terbutilazina de 0.12 µg/L. En cambio, en la parte sur de este acuífero y en el Sondeo Maladicha en Medio Palancia, la concentración de este producto de degradación se encuentra en torno a los 0.02 µg/L. A continuación se muestra únicamente la gráfica del Sondeo Maladicha, ya que de los otros pozos sólo se tiene un registro.

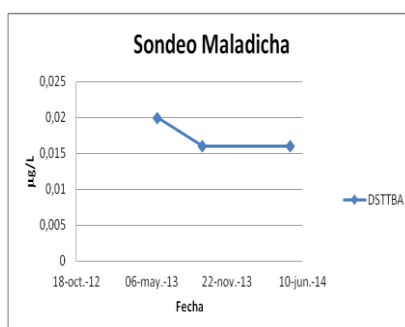


Figura 109. Evolución de concentración de la DSTBA en el Sondeo Maladicha.

Para finalizar las Planas de Sagunt y Castellón, se ha analizado la distribución de puntos de muestreo del producto de degradación del terbumeton, el desetil-terbumeton. En esta ocasión se pueden observar claramente dos puntos con mayor contaminación, uno al norte de la Plana de Castellón y otro al norte de la Plana de Sagunt.

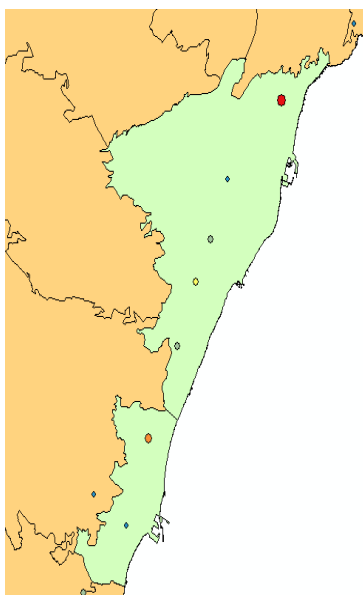


Figura 110. Distribución de puntos de muestreo de DSTBM en Planas de Castellón y Sagunt.

En el pozo Fuente la Reina, al norte de la Plana de Castellón, la concentración de desetil-terbumeton se ha mantenido por encima del límite en todas las muestras, en concentraciones en torno a 0.13 $\mu\text{g/L}$.

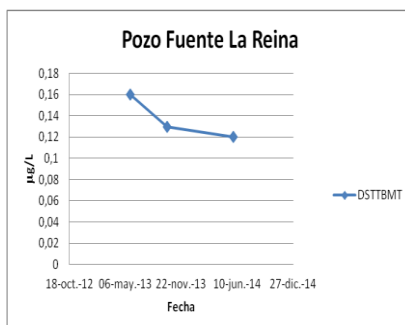


Figura 111. Evolución de concentración de la DSTBM en el pozo Fuente la Reina.

En el resto de área geográfica de la Plana de Castellón, la concentración de este producto de degradación no supera los límites. El pozo con mayor concentración es el pozo n1, con 0.035 $\mu\text{g/L}$. En las gráficas que se muestran a continuación también puede observarse que las concentraciones en estos pozos se mantienen con poca variabilidad.

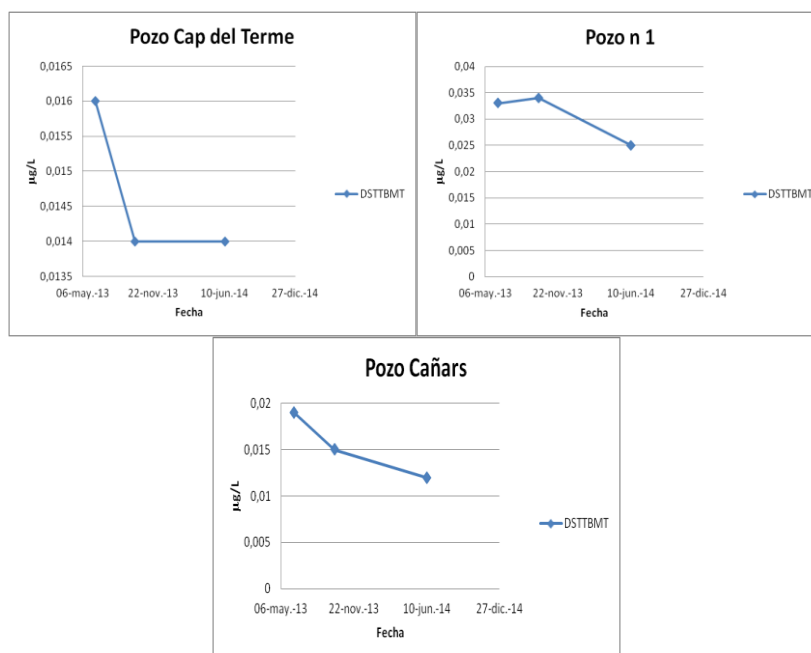


Figura 112. Evolución de concentración de la DSTBM en los pozos Cap del Terme, n1 y Cañars.

En la zona de la Plana de Sagunt y Medio Palancia únicamente se ha detectado la presencia de desetil-terbumeton en el pozo CR Realengo, al norte de la Plana de Sagunt. Sólo se dispone de un registro de 0.09 µg/L, muy cercano al límite.

A la vista de los resultados obtenidos del análisis de datos, se llega a la determinación de que estos acuíferos han sufrido la contaminación de los tres compuestos analizados, en muchos casos superando ampliamente el límite vigente.

La terbutilazina ha sido detectada en concentraciones superiores al límite en el municipio de Burriana, concretamente en el pozo Cap del Terme, donde se mantiene constante en una media de 0.1 µg/L y en el acuífero Medio Palancia (Sondeo Maladicha), se ha producido contaminación puntual de terbutilazina, en valores que alcanzaron hasta 0.9 µg/L.

La desetil-terbutilazina, por su parte, también ha sido detectada en concentraciones superiores al límite, de nuevo en el municipio de Burriana, donde se han registrado valores medios de 0.2 µg/L. Otra zona que supera el límite de concentración permitida es la correspondiente al norte de la Plana de Sagunt, donde la media de las concentraciones está en torno a 0.12 µg/L. Y en la zona norte de la Plana de Castellón y en la zona del municipio de Vall d'Uixó, las concentraciones de este compuesto están en 0.06 y 0.08 µg/L respectivamente.

El caso del desetil-terbumeton es menos preocupante, este compuesto ha originado problemas de contaminación en las zonas norte de ambos acuíferos. En el pozo La Reina, al norte de la Plana de Castellón la concentración media se encuentra en $0.12 \mu\text{g/L}$ y en el norte de la Plana de Sagunt, la concentración no supera el límite pero se queda muy cerca, en $0.09 \mu\text{g/L}$ aunque podría tratarse de contaminación puntual.

5.2.4 Zona de la Safor

El mapa de distribución de puntos de terbutilazina en la zona de la Safor y sus alrededores se presenta sin contaminación por parte de este herbicida. Únicamente se ha detectado en una ocasión en el pozo La Galera I.

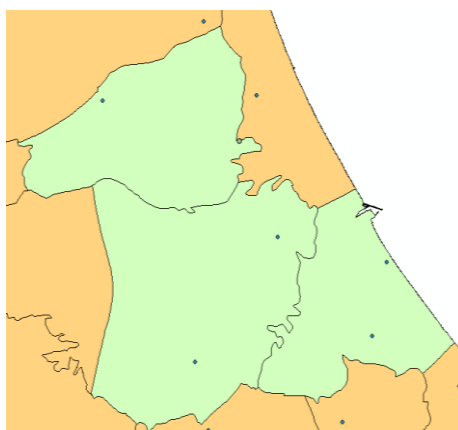


Figura 113. Distribución de puntos de muestreo de TBA en la zona de la Safor y alrededores

Únicamente se ha detectado en una ocasión en el pozo La Galera I, pero dada la gráfica y la concentración ($0.12 \mu\text{g/L}$) y los últimos registros, en los que no se ha detectado el compuesto, se puede interpretar como puntual y sin riesgo actual.

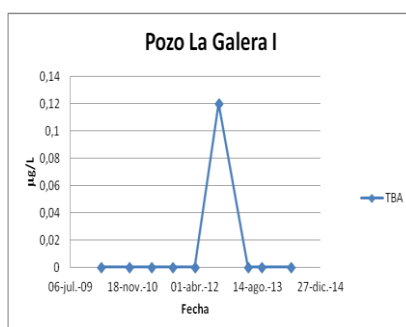


Figura 114. Evolución de concentración de la TBA en el pozo La Galera.

En el caso de la terbutilazina-desetil en la zona de la Safor, el mapa de puntos de distribución de muestreo se presenta algo más contaminado que el de la terbutilazina. Sin embargo, tampoco se aprecian zonas en riesgo potencial de contaminación. Además sólo se cuenta con un registro por pozo.

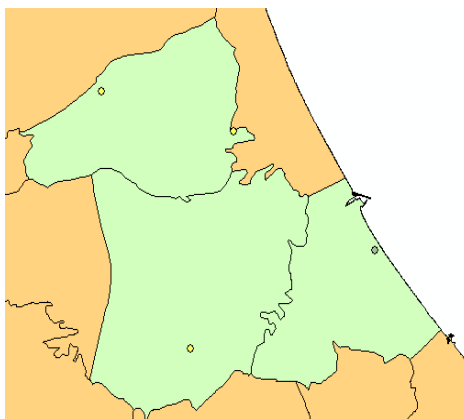


Figura 115. Distribución de puntos de muestreo de DSTBA en la zona de la Safor y alrededores.

Se pueden distinguir dos zonas en función de las concentraciones del herbicida, la primera engloba los acuíferos Barig y Marchuquera-Falconera. En estos acuíferos la concentración de terbutilazina-desetil es de 0.04.

La otra zona es el acuífero Plana de Gandia, el cual indica una concentración menor al resto de los acuíferos de la zona. En este caso la concentración estimada de terbutilazina-desetil es de 0.012 $\mu\text{g/L}$.

Hay que destacar que de este compuesto únicamente se dispone de una medición en cada punto de muestreo.

Finalmente, en el caso de la terbumeton-desetil, no se mantiene esa constancia que se daba en los acuíferos de Barig y Marchuquera-Falconera, sino que en cada pozo se ha obtenido un valor diferente. Para este compuesto también se dispone únicamente de una medición por pozo.

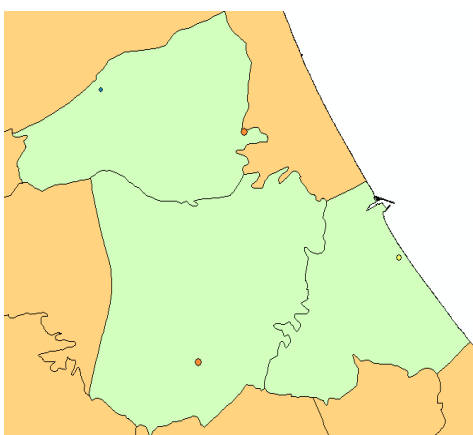


Figura 116. Distribución de puntos de muestreo de DSTBM en la zona de la Safor y alrededores

En el acuífero Barig, se dispone de dos pozos, en el pozo más occidental no se ha detectado la presencia de este producto de degradación de la terbumeton, no obstante, en el pozo oriental, es decir, en La Galera I sí se ha detectado y con una concentración muy cercana al límite, $0.09 \mu\text{g/L}$.

En el acuífero Marchuquera-Falconera, por su parte, la concentración de terbumeton-desetil es más baja en el anterior, situándose en $0.05 \mu\text{g/L}$ en el pozo El Murtar. Finalmente, en la Plana de Gandia, la concentración vuelve a ser la más baja de los tres acuíferos, arrojando un valor de $0.026 \mu\text{g/L}$.

Se puede afirmar que la zona de la Safor no sufre contaminación por ninguno de los tres compuestos analizados. Si bien se debe tener en cuenta que únicamente se ha realizado una campaña de muestreo en el año 2014, por lo que no se pueden establecer evoluciones de concentración ni determinar ciertamente la contaminación sufrida por estos acuíferos.

No se ha detectado la presencia de terbutilazina, la media de desetil-terbutilazina en los acuíferos Barig y Marchuquera-Falconera es de $0.04 \mu\text{g/L}$. Respecto al desetil-terbumeton el único punto cercano al límite es el pozo del acuífero de Barig, con $0.09 \mu\text{g/L}$, en el acuífero Marchuquera-Falconera la concentración fue de $0.05 \mu\text{g/L}$.

5.2.5 La Mancha Oriental

Para finalizar el análisis de las masas de agua subterráneas, se procede al estudio de la situación en el acuífero La Mancha Oriental. El mapa de distribución de los pozos pertenecientes a esta masa de agua para el herbicida terbutilazina se puede observar a continuación.

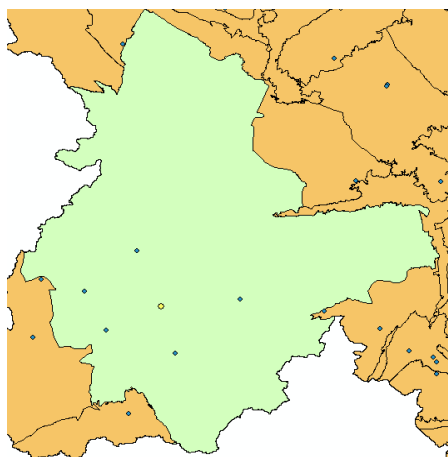


Figura 117. Distribución de puntos de muestreo de TBA en la Mancha Oriental.

Como puede observarse en la figura anterior únicamente hay un pozo en el que se haya detectado la presencia del herbicida. Se trata del pozo Rafael Martín Sierra, en el que, como puede observarse en la gráfica siguiente, la evolución de la concentración de terbutilazina ha sido bastante variable, llegando a alcanzar los 0.14 $\mu\text{g/L}$ en el año 2012. En los últimos registros de este pozo no se detectó la presencia del herbicida.

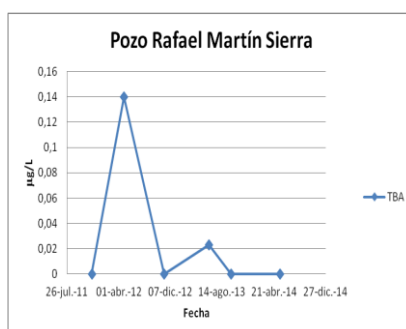


Figura 118. Evolución de concentración de la TBA en el pozo Rafael Martín Sierra.

El caso de la terbutilazina-desetil es parecido pero sin llegar a superar el límite establecido por la normativa. En este caso, como se desprende del mapa de distribución de puntos de muestreo, no hay más pozos que el de Rafael Martín Sierra.

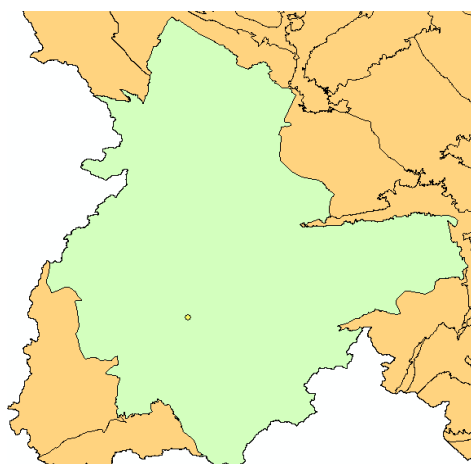


Figura 119. Distribución de puntos de muestreo de DSTBA en la Mancha Oriental.

En este pozo la concentración de este compuesto alcanzó un valor de $0.08 \mu\text{g/L}$ en 2013 y en los últimos datos disponibles se mantiene en torno a $0.02 \mu\text{g/L}$, como puede observarse en la figura siguiente.

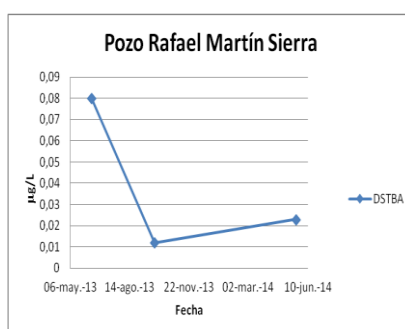


Figura 120. Evolución de concentración de la DSTBA en el pozo Rafael Martín Sierra

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede admitir que la Mancha Oriental no sufre problemas de contaminación por ninguno de los compuestos analizados, únicamente se puede destacar cierta contaminación puntual por terbutilazina, que alcanzó una concentración de $0.14 \mu\text{g/L}$.

6 SÍNTESIS DEL ANÁLISIS Y PROPUESTA DE MEDIDAS

6.1 SÍNTESIS DE AGUAS SUPERFICIALES

En cuanto a las masas de agua superficial, se han analizado aquellas en las que se ha detectado la presencia de alguno de los tres compuestos. Las masas afectadas en mayor o menor intensidad que han sido objeto de estudio han sido el río Vinalopó, L'Albufera y sus barrancos, el río Belcaire y la marjal de Almenara, el río Serpis, el río Mijares y el Veo, el río Turia, el barranco del Carraixet, el río Monegre y finalmente, el río Júcar.

El río Vinalopó es el que se encuentra en peor estado, ya que incluso en la última campaña realizada en febrero de 2017, el nivel de terbutilazina era de 1 $\mu\text{g/L}$. Además como se ha podido comprobar, este río ha sufrido una contaminación sistemática con valores por encima del límite casi todos los años, en los meses de otoño o primavera. Esta contaminación podría ser debida a la EDAR de Villena, que desemboca en la Acequia del Rey y posteriormente en el Vinalopó a la altura de la Colonia de Santa Eulalia. La concentración de desetil-terbutilazina se mantiene en valores en torno a 0.05 $\mu\text{g/L}$.

L'Albufera, por su parte, se encuentra en buen estado en relación a estos compuestos. La terbutilazina se mantiene constante en valores de 0.02 $\mu\text{g/L}$, y las concentraciones de los compuestos de degradación son relativamente bajas. Sin embargo, sí se ha detectado desetil-terbutilazina y desetil-terbumeton en concentraciones altas en el barranco de Picassent, el cual recibe las aguas de la Acequia Font de Mariano. Ambos compuestos se mantienen constantes en valores en torno a 0.3 y 0.4 $\mu\text{g/L}$ respectivamente y la acción conjunta de los tres compuestos provoca unas concentraciones de 0.8 $\mu\text{g/L}$.

El río Júcar, no ha presentado problemas de contaminación por ninguno de estos compuestos, sin embargo, es interesante observar cómo evolucionan los gráficos de concentración de los compuestos a lo largo del río, ya que este río parece confirmar la hipótesis de que las EDARs, son las causantes de gran parte de la contaminación por este tipo de productos en las aguas superficiales.

Tras el vertido del efluente de la EDAR de Carcaixent la concentración de todos los compuestos se dispara bruscamente, en relación a los niveles que alcanzaba antes de dicho punto. Además, seguidamente la concentración de terbutilazina se reduce hasta casi cero a hasta recibir los retornos de riego de L'Albufera, mientras que la desetil-terbutilazina y el desetil-terbumeton siguen aumentando su concentración a menor ritmo hasta hacerse constante, confirmando esta hipótesis debido a la degradación de la terbutilazina.

Así mismo, se han utilizado los sondeos correspondientes a este río para buscar patrones de estacionalidad, llegando a la conclusión de que las mayores concentraciones se dan en los meses de otoño y primavera. Por un lado, en otoño, la presa de Tous, deja fluir menor caudal debido a las lluvias, lo que provoca el aumento de la concentración de los herbicidas. Por otro lado, la primavera es la época de aplicación de estos compuestos, por lo que se explica que las concentraciones aumenten.

La acción conjunta de los tres compuestos provoca una concentración que en octubre puede llegar a los 0.157 $\mu\text{g/L}$ y en marzo a 0.153 $\mu\text{g/L}$, niveles que pueden suponer un riesgo para los ecosistemas acuáticos. La concentración de desetil-terbumeton es el doble de la desetil-terbutilazina y la gráfica de evolución es similar, lo que lleva a suponer que la terbutilazina pueda degradarse en desetil-terbumeton, esta hipótesis puede suponer un nuevo punto de partida para otro estudio.

En el río Belcaire y en la marjal de Almenara, únicamente se ha detectado la presencia de terbutilazina y de forma puntual. En la marjal de Almenara se alcanzaron 0.5 $\mu\text{g/L}$ en 2012, situándose por debajo de 0.05 $\mu\text{g/L}$ en los últimos registros disponibles. El río Belcaire, por su parte, sufre subidas cíclicas que alcanzan 0.4 $\mu\text{g/L}$, sin embargo se dispone de pocos datos de este río, por lo que se deberían realizar más campañas de muestreo.

El río Serpis se encuentra en buen estado, ya que lo único destacable de este río es un dato aislado en el embalse de Beniarrés en el que la concentración de terbutilazina resultó ser de 0.18 $\mu\text{g/L}$.

En los ríos Mijares y Veo es donde se han alcanzado los mayores valores de contaminación de toda la Confederación. En el río Mijares, más concretamente en el Pantanet de Santa Quiteria donde se registraron graves problemas de contaminación por terbutilazina en el año 2006, con 0.52 $\mu\text{g/L}$ de media, y un valor máximo de 3.2 $\mu\text{g/L}$. En el río Veo y más concretamente en el Clot

de la mare de Deu, es donde se ha registrado la mayor contaminación por terbutilazina, además se ha repetido varios años, se han sufrido graves problemas de contaminación por terbutilazina entre los años 2005 y 2007 y en 2010 y 2012, siendo el peor año 2010, donde se obtuvo una media de 1.15 $\mu\text{g/L}$ y un valor máximo de 5.2 $\mu\text{g/L}$ que es cinco veces el límite para aguas superficiales.

En el caso del Mijares, la contaminación pudo ser debida a las EDARs de Almazora y Villarreal. Sin embargo, esta contaminación ha ocurrido en el pasado y la última detección de terbutilazina, desetil-terbutilazina y desetil-terbumeton fue en agosto de 2016 con unos valores de 0.016, 0.017 y 0.015 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. En el veo la última detección de terbutilazina fue en 2015 con una concentración de 0.01 $\mu\text{g/L}$, si se han seguido detectando los compuestos de degradación debido a que el soterramiento de la desembocadura aumenta el tiempo de retención de los herbicidas favoreciendo su degradación.

En cuanto al río Turia, únicamente ha padecido contaminación puntual en el azud del repartidor, en concentraciones bajas en comparación con el límite en aguas superficiales, con valores de 0.12 $\mu\text{g/L}$. Las últimas campañas no han detectado la presencia de ninguno de los compuestos analizados.

Y finalmente, en el río Monegre no se han registrado datos de contaminación por ningún compuesto de los analizados. Únicamente cabe destacar un dato puntual de 0.4 $\mu\text{g/L}$ de terbutilazina en el barranco de Ibi.

6.2 SÍNTESIS AGUAS SUBTERRÁNEAS

En cuanto a las masas de agua subterránea, se han analizado cinco áreas geográficas, que engloban los acuíferos en los que se ha detectado la presencia de algunos de los compuestos. Estas cinco áreas son la Plana de València Sur y sus alrededores, la Plana de València Norte y sus alrededores, las Planas de Sagunt y Castellón, los acuíferos de Barig, Marchuquera-Falconera y Plana de Gandia (Zona Safor) y la Mancha Oriental.

A nivel global, como se ha demostrado, los acuíferos han sufrido problemas en el pasado por contaminación de los compuestos analizados. La mayoría de estos casos de contaminación han sido de carácter puntual o estacional. Sin embargo las últimas campañas indican que la contaminación se ha reducido hasta prácticamente eliminarse de las masas de agua subterránea.

La Plana de València Sur ha sufrido contaminación por desetil-terbutilazina y desetil-terbumeton. Los pozos contaminados dentro de este acuífero se repiten para los dos compuestos. Es interesante destacar que la concentración de desetil-terbumeton es alrededor del doble que la de desetil-terbutilazina en todos los pozos. En la zona de Almussafes y Sollana los valores medios fueron 0.12 y 0.17 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. En La Contienda, los valores fueron de 0.09 y 0.17 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. En la Sierra de las Agujas, alrededor de los municipios de Alzira y Barcheta los valores fueron de 0.2 y 0.1 de desetil-terbutilazina y 0.5 y 0.2 $\mu\text{g/L}$ de desetil-terbumeton en cada uno de los pozos disponibles en este acuífero. Y finalmente en la zona de Villanueva de Castellón, aunque actualmente las medias son de 0.05 y 0.09 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, se han llegado a alcanzar valores de 0.5 y 0.9 $\mu\text{g/L}$ en 2013.

La Plana de València Norte, en cambio, no sufre contaminación por ninguno de estos tres compuestos, únicamente en el acuífero Lliria-Casinos, se ha superado el límite en el año 2014 con una concentración de desetil-terbutilazina de 0.11 $\mu\text{g/L}$.

En las Planas de Castellón y Sagunt, se ha padecido contaminación por los tres compuestos analizados. La terbutilazina se ha detectado en concentraciones medias iguales al límite en el municipio de Burriana y al norte de la Plana de Castellón, donde se superó el límite en el año 2013. La desetil-terbutilazina ha provocado problemas de contaminación en Burriana, donde la concentración es el doble que la de terbutilazina. Al norte de la Plana de Sagunt, en el Pozo CR Realengo, en 2014 se alcanzaron valores de 0.12 $\mu\text{g/L}$. El desetil-terbumeton, por su parte, alcanzó una concentración de 0.12 $\mu\text{g/L}$ en el pozo del norte de la Plana de Castellón, esta concentración vuelve a ser el doble que la de desetil-terbutilazina.

En la Zona Safor, no se han detectado problemas de contaminación por ninguno de los tres compuestos, cabe destacar, que en el acuífero Barig, el desetil-terbumeton dio una concentración de 0.09 $\mu\text{g/L}$, muy cercano al límite. Por otro lado, únicamente se dispone de una campaña de sondeos, por lo que deberían repetirse para conocer la evolución de los niveles de concentración de los compuestos.

En el acuífero de La Mancha Oriental, únicamente se han padecido problemas de contaminación por terbutilazina en el año 2012 con un valor de 0.14 $\mu\text{g/L}$, en cambio, los valores más recientes se mantienen bajos.

A continuación se muestra una tabla en la que se han recogido los valores máximos que se han registrado y que superan el límite establecido. Se presentan cuatro columnas en las que se indica el municipio y la concentración de cada uno de los compuestos en dicho municipio, ordenados de más antiguo a más reciente.

| Municipio y año | TBA | DSTBA | DSTBM |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Chiva (2009) | 0.14 $\mu\text{g/L}$ | - | - |
| Estivella (2011) | 0.9 mg/L (9xlímite) | - | - |
| Burriana (2012/13/14) | 0.17 mg/L | 0.18 $\mu\text{g/L}$ | - |
| Villanueva de Castellón (2013) | - | 0.5 $\mu\text{g/L}$ (5xlímite) | 0.9 $\mu\text{g/L}$ (9xlímite) |
| Alzira (2013) | - | 0.15 $\mu\text{g/L}$ | 0.2 $\mu\text{g/L}$ (Dobla límite) |
| Almussafes, Benifaió (2013/14) | - | 0.12 $\mu\text{g/L}$ | 0.17 $\mu\text{g/L}$ |
| Rafelbuñol (2013/14) | 0.12 $\mu\text{g/L}$ | - | - |
| Benicassim (2013/14) | - | - | 0.16 $\mu\text{g/L}$ |
| Almenara (2014) | - | 0.12 $\mu\text{g/L}$ | - |

Tabla 11. Valores máximos históricos en municipios

A continuación, se han añadido unas tablas en las que se resume de forma esquemática los resultados obtenidos para cada compuesto. En ella se pueden encontrar, para cada zona geográfica los valores medios obtenidos y si cumplen o no con el límite establecido en la legislación vigente, es decir, 0.1 $\mu\text{g/L}$. A su lado, se incluyen las observaciones más destacables de cada zona.

| TBA | | | | |
|----------|---------------------------|--------------|--------------------|---|
| Acuífero | Zona | Cumple | Valor medio (µg/L) | Observaciones |
| PVS | Sueca | No detectado | - | |
| | Zona Almussafes/Sollana | SI | 0,02 | Poca variabilidad |
| | La contienda | SI | 0,02 | Poca variabilidad |
| | Sierra de las Agujas | SI | 0,03 | Subidas cíclicas. Incumplimiento 0,25 en 2012 |
| | Sondeo Salinas | SI | 0,01 | Mucha variabilidad |
| PVN | Llíria-Casinos | SI | 0,006 | Poca variabilidad |
| | Bovalar | SI | 0,005 | |
| | Catarroja | SI | 0,02 | |
| | Buñol-Cheste | SI | 0 | 0,14 Incumplía en 2009 |
| PSYPC | Burriana | NO | 0,05 | 0,1 Incumple Cap del Terme |
| | Castellón norte | SI | 0,012 | Incumplía en 2013 |
| | Medio Palancia | SI | 0 | 0,8 Incumplía en 2013 |
| | Vall d'Uixo | No detectado | - | |
| | CR Realengo(norte Sagunt) | SI | 0,03 | |
| ZS | Barig | No detectado | - | Muy pocos datos |
| | Marchuquera-Falconera | No detectado | - | Muy pocos datos |
| | Plana de Gandia | No detectado | - | Muy pocos datos |
| MO | Rafael Martín Sierra | SI | 0,02 | Valor máximo 0,14 Incumplía 2012 |

Tabla 12. Resumen de resultados de la terbutilazina

| DSTBA | | | | |
|----------|---------------------------|--------------|--------------------|-----------------------------|
| Acuífero | Zona | Cumple | Valor medio (µg/L) | Observaciones |
| PVC | Sueca | No detectado | - | |
| | Zona Almussafes/Sollana | NO | 0,12 | |
| | La contienda | SI | 0,09 | Muy cerca del límite |
| | Sierra de las Agujas | NO | 0,2 | Pozo Gandia >> que Pozo 1 |
| | Sondeo Salinas | SI | 0,05 | Valor muy alto en 2013(0,5) |
| PVN | Llíria-Casinos | NO | 0,11 | Pocos datos |
| | Bovalar | SI | 0,02 | |
| | Catarroja | SI | 0,02 | |
| | Buñol-Cheste | SI | 0,038 | |
| PSYPC | Burriana | NO | 0,2 | Aumentando |
| | Castellón norte | SI | 0,06 | Incumplía en 2013 |
| | Vall d'Uixo | SI | 0,08 | Incumplía en 2013 |
| | CR Realengo(norte Sagunt) | NO | 0,12 | 2014 |
| ZS | Barig | SI | 0,04 | Muy pocos datos |
| | Marchuquera-Falconera | SI | 0,04 | Muy pocos datos |
| | Plana de Gandia | SI | 0,012 | Muy pocos datos |
| MO | Rafael Martín Sierra | SI | 0,03 | Valor máximo 0,08 |

Tabla 13. Resumen de resultados de la desetil-terbutilazina

| DSTBM | | | | |
|----------|---------------------------|--------------|--------------------|--|
| Acuífero | Zona | Cumple | Valor medio (µg/L) | Observaciones |
| PVC | Sueca | No detectado | - | |
| | Zona Almussafes/Sollana | NO | 0,17 | En descenso |
| | La contienda | NO | 0,17 | Pocos datos |
| | Sierra de las Agujas | NO | 0,5/0,2 | Pozo Gandia/Pozo 1 |
| | Sondeo Salinas | NO | 0,35 | Valor de 0,9 en 2013, actualmente 0,09 |
| PVN | Llíria-Casinos | SI | 0,011 | |
| | Bovalar | No detectado | - | |
| | Catarroja | No detectado | - | |
| | Buñol-Cheste | SI | 0,021 | Pocos datos |
| PSYPC - | Burriana | SI | 0,014 | Poca Variabilidad |
| | Castellón norte | NO | 0,12 | Poca Variabilidad |
| | Medio Palancia | No detectado | - | |
| | Vall d'Uixo | SI | 0,02 | |
| | CR Realengo(norte Sagunt) | SI | 0,09 | Casi incumple, pocos datos |
| ZS | Barig | SI | 0,09 | Casi incumple, pocos datos |
| | Marchuquera-Falconera | SI | 0,05 | Muy pocos datos |
| | Plana de Gandia | SI | 0,026 | Muy pocos datos |
| MO | Rafael Martín Sierra | SI | 0,02 | Valor máximo 0,14 Incumplía 2012 |

Tabla 14. Resumen de resultados del desetil-terbumeton

6.3 PROPUESTA DE MEDIDAS

El río Vinalopó recibe las aguas que vienen de la Acequia del Rey y la EDAR de Villena vierte su efluente en esta acequia. Por lo tanto, la primera y más importante medida a adoptar en este caso es confirmar que efectivamente es la EDAR la causante de la contaminación, para ello debería realizarse un ensayo similar al realizado por Campo et al (2013) en el que se examine la concentración de este compuesto en el influente y en el efluente de la EDAR.

Se han analizado diferentes formas de reducir la concentración de terbutilazina, que pueden aplicarse en la EDAR de Villena. De acuerdo con (Álvarez et al., 2016), la terbutilazina puede ser adsorbida en AC. El tratamiento UV₂₅₄/H₂O₂ resulta excelente en la eliminación de terbutilazina debido a la capacidad de oxidación de los radicales hidroxilos generado por fotólisis de H₂O₂. La ozonización simple puede llegar a la eliminación total de la terbutilazina pero el proceso es más lento.

A pesar de la alta persistencia de la terbutilazina, los resultados obtenidos en el trabajo de (Pino et al., 2012) descubrieron que algunos hongos tienen alta capacidad de biodegradación de este

compuesto. Como se ha visto en dicho estudio, el hongo *A. oryzae* puede conseguir un porcentaje de eliminación de un medio líquido de hasta el 80% y el hongo *P. brevicompactum* puede lograr la biodegradación casi al 100 %, lo que incurriría en el aumento de desetil-terbutilazina.

Los biofiltros son una opción más ecológica que está ganando fuerzas entre la comunidad científica, sin embargo, son técnicas innovadoras que en la mayoría de los casos están poco desarrolladas aún y no siempre es fácil disponer de la especie de hongo necesaria, por lo que presumiblemente, en relación al precio, al porcentaje de eliminación del compuesto y a la facilidad de implantación del método, se propone la incorporación de un tratamiento con carbón activado en la EDAR de Villena para paliar el porcentaje de terbutilazina.

En el caso del barranco de Picassent, el origen de la contaminación no está tan claro, un posible foco puede ser el vertido de la acequia de Font de Mariano, pero se propone que se investigue de forma correcta si realmente proviene de esta acequia. Otra opción posible, es que se trate de una afloración de aguas subterráneas contaminadas. En esta zona de la Plana de València Norte, no se dispone de puntos de control, por lo que la medida a adoptar sería, precisamente, investigar tanto la posible afloración de aguas del acuífero, como la concentración de los herbicidas en el acuífero.

Al no disponer de ninguna EDAR cercana, se plantea difícil implantar medidas para la reducción de la concentración y más aún al tratarse de los productos de degradación, los cuales no han sido estudiados tan profundamente.

El barranco de Picassent desemboca en L'Albufera, sin embargo, no se dispone de datos relativos a los productos de degradación de los herbicidas en el interior de L'Albufera. Debido a las condiciones de contorno, se puede llegar a la conclusión de que los niveles de los compuestos de degradación en el interior es muy probable que se encuentren en concentraciones tóxicas, por lo tanto se recomienda realizar campañas de muestreo en el interior de L'Albufera.

Como se ha visto en el estudio realizado por (Stara et al., 2016), las pinzas y el caparazón del cangrejo rojo americano actúan como bioacumuladores de desetil-terbutilazina, lo cual podría utilizarse como bioindicador de la contaminación por estos compuestos. Además, si se detectara que los cangrejos acumulan gran cantidad de estos compuestos, se deberá proceder a la prohibición de su consumo y se deberán analizar el resto de organismos acuáticos para comprobar si siguen la misma tendencia.

En el caso del Mijares, la contaminación pudo ser debida a las EDARs de Almazora y Villarreal y en el río Veo pudo deberse a la Acequia de Matella. Sin embargo, esta contaminación ha ocurrido en el pasado y no sucede actualmente, aun así, al haberse alcanzado concentraciones tan altas, es conveniente realizar más campañas de muestreo con el fin de controlar que no se vuelva a producir la contaminación de estos ríos.

En el río Belcaire, los niveles del herbicida tienen cierta tendencia sistemática, por lo que deberían repetirse las campañas de muestreo con el fin de detectar si estas subidas cíclicas se siguen manteniendo y corregir la situación.

7 RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este estudio se ha realizado un análisis de los datos de concentración de los herbicidas terbutilazina y terbumeton y de sus productos de degradación, desetil-terbutilazina y desetil-terbumeton, en relación al estado de las masas de agua subterránea y superficial de la Confederación Hidrográfica del Júcar.

La contaminación de las aguas por compuestos xenobióticos como los pesticidas se presenta como un problema medioambiental serio. Se ha desarrollado una normativa cuyo objetivo es la protección de la calidad y el buen estado de las aguas.

En materia de aguas superficiales, el *Real Decreto 817/2015*, establece una concentración máxima para la terbutilazina y sus productos de degradación de 1 µg/L en aguas superficiales continentales y otras aguas superficiales. No establece límites para el terbumeton, ya que fue prohibido por la Ley 43/2002.

Los límites establecidos por el Real Decreto 1514/2009 y las normas de calidad ambiental para las sustancias activas de los plaguicidas, incluidos los metabolitos y los productos de degradación y reacción son 0,1 µg/l para cada sustancia y 0,5 µg/l para la suma de todos los plaguicidas detectados y cuantificados en el procedimiento de seguimiento.

La terbutilazina es una triazina sistémica con actividad herbicida residual, es un contaminante del tipo remante o persistente. Resulta efectiva en el tratamiento de cítricos, maíz y frutales de pepita que necesitan atención durante todo el año para combatir la flora de avance.

El metabolito producido por la degradación de la terbutilazina más destacado, se conoce como terbutilazina-desetil. Su vida media es más larga y por tanto es mucho más persistente.

El terbumeton es un herbicida del grupo químico de las triazinas. Este contaminante fue prohibido por la Ley 43/2002 de 20 de noviembre, de sanidad vegetal. La ley fue aplicada en 2003 y los últimos usos autorizados se concedieron en 2007. Se ha usado habitualmente en el control selectivo de poáceas anuales y malezas de hoja ancha en cultivos perennes y caña. El terbumeton es más lixivante y persistente que el resto de pesticidas más utilizados. Su producto

de degradación más importante y contaminante es el desetil-terbumeton, más persistente y peligroso que el propio terbumeton.

La terbutrina, fue prohibida por la Ley 43/2002 y no ha sido detectada en las aguas de la Confederación Hidrográfica del Júcar, por lo que no ha sido incluido finalmente en el estudio.

Se parte de los datos de muestreo de los compuestos terbutilazina, desetil-terbutilazina y desetil-terbumeton, en la Confederación Hidrográfica del Júcar. A partir de estos datos, se han generado mapas para aguas subterráneas y superficiales.

En un primer análisis se han extraído las zonas geográficas que podrían encontrarse con problemas de contaminación. El segundo análisis, más específico, se centra en cada acuífero o río.

En aguas subterráneas, se han realizado las gráficas correspondientes a la evolución temporal de cada compuesto, que indican en que años se ha producido las mayores concentraciones. Posteriormente, se ha dividido cada acuífero en zonas dependiendo de la concentración de cada pozo y así obtener una visión íntegra de la situación. Se han extraído conclusiones a partir de la obtención de un diagnóstico de la situación pasada y actual.

En aguas superficiales también se han realizado gráficas que representan la evolución a lo largo de cada uno de los ríos. Así, se han determinado las zonas geográficas con las mayores concentraciones, para deducir, junto con el mapa de distribución de vertidos autorizados por la Confederación Hidrográfica del Júcar, la procedencia de la contaminación. Se ha realizado un diagnóstico de la situación actual y pasada de cada masa de agua superficial y se han extraído las conclusiones de las aguas superficiales.

Finalmente, se han propuesto una serie de medidas de prevención y corrección para preservar y corregir el estado de las masas de agua, en las que se han encontrado problemas de contaminación por alguno de estos compuestos.

El análisis de las masas de agua superficial afectadas por la contaminación de estos herbicidas muestra que este problema es tanto del pasado como del presente.

Las aguas contaminadas del río **Vinalopó** suponen una amenaza actual, tanto para los ecosistemas acuáticos que de él dependen, como para abastecimiento de poblaciones, debido a la alta concentración que presenta de **terbutilazina**. Sistemáticamente alcanza niveles

superiores o muy cercanos a $1 \mu\text{g/L}$ y se debe actuar para mitigar dicha contaminación, posiblemente proveniente de la EDAR de Villena.

La primera y más importante medida a adoptar en el río Vinalopó es confirmar que la EDAR es la causante de la contaminación, por lo que se debe examinar la concentración de este compuesto en el influente y en el efluente.

La terbutilazina puede ser adsorbida en carbón activo y algunos hongos tienen alta capacidad de biodegradación de este compuesto como *A. oryzae* y *P. brevicompactum*. En este caso, se propone la incorporación de un tratamiento con carbón activado en la EDAR de Villena

El **barranco de Picassent** se encuentra en con problemas de contaminación por **desetil-terbutilazina** y **desetil-terbumeton**. La acción conjunta de los dos compuestos alcanza niveles de hasta $0.8 \mu\text{g/L}$ que además parecen mantenerse constantes a lo largo del año. Esta concentración puede resultar perjudicial para algunos organismos acuáticos y además, puede acumularse en estos organismos e introducirse en la cadena trófica.

La contaminación del barranco de Picassent es constante, por lo que se hace necesaria la adopción de ciertas medidas de corrección y prevención.

En este caso, se propone que se investigue de forma exhaustiva la procedencia de la contaminación. Este barranco desemboca en L'Albufera y no se dispone de datos relativos a los productos de degradación en el interior de la misma, por lo que se recomienda realizar campañas de muestreo en el interior de L'Albufera. El cangrejo rojo americano puede actuar como un buen bioindicador de la concentración de estos herbicidas.

También se han determinado masas que han padecido serios problemas de contaminación de estos compuestos, pero que actualmente se encuentran en niveles permitidos o nulos, como son el río Veo y el Mijares.

En el río **Mijares**, hubo graves problemas de contaminación por terbutilazina en el año 2006, con valores de hasta $3.2 \mu\text{g/L}$. En el río **Veo** se ha registrado la mayor contaminación por terbutilazina, entre los años 2005 y 2007 y en 2010 y 2012, siendo el peor año 2010, donde se obtuvo una media de $1.15 \mu\text{g/L}$ y un valor máximo de $5.2 \mu\text{g/L}$.

El río **Júcar** no ha presentado problemas de contaminación, pero confirma la hipótesis de que las EDARs, pueden ser las causantes de la contaminación en los ríos. Tras el vertido del efluente de la EDAR de Carcaixent la concentración de todos los compuestos se dispara bruscamente, en relación a los niveles que alcanzaba antes de dicho punto. Además, seguidamente la concentración de terbutilazina se reduce hasta casi cero a hasta el Azud de la Marquesa.

La desetil-terbutilazina y el desetil-terbumeton siguen aumentando su concentración a menor ritmo hasta hacerse constante, confirmando la degradación de la terbutilazina. La concentración de desetil-terbumeton es el doble de la desetil-terbutilazina y las gráficas de evolución similares, lo que lleva a suponer que la terbutilazina o la desetil-terbutilazina puedan degradarse en desetil-terbumeton. Se han observado patrones de estacionalidad en las concentraciones de los tres compuestos, comprobando que aumentan notablemente en octubre y en marzo.

El análisis muestra que en las masas de agua subterránea, ha existido contaminación histórica por parte de los tres compuestos analizados en un pasado bastante reciente, pero no supone un problema en la actualidad (2016-2017), ya que las últimas campañas no se detecta la presencia de ninguno de los compuestos en concentraciones superiores a 0.01 $\mu\text{g/L}$, siendo el límite 0.1 $\mu\text{g/L}$.

De hecho, como se ha podido observar en este estudio y como han recogido los medios de comunicación, se ha llegado a superar notablemente el límite establecido en masas para aguas de consumo. Esto ha supuesto tener que cortar el suministro de agua potable a poblaciones como Alzira o Chiva y podría haber supuesto el cierre de más pozos en Plana de València Sur y alrededores y en las Planas de Sagunt y Castellón.

La reducción en la actualidad de la contaminación se puede explicar por la disminución del uso de estos pesticidas a favor de otros como el glifosato. El uso de la terbutilazina descendió en 2013 de 690 tn a 300 tn al año, que junto con los datos disponibles de vida media explicaría porque ha dejado de detectarse en los acuíferos.

La prohibición de la terbumeton en 2003 y el fin en 2007 de las autorizaciones de uso unido a la vida media de este compuesto y a que una proporción de terbumeton y terbumeton-desetil puede permanecer en los suelos debido a su alta estabilidad, podría explicar una lenta transferencia a lo largo de los años hacia las aguas subterráneas.



Las perspectivas de futuro son a priori buenas, ya que tanto en las masas de agua subterráneas como gran parte de las superficiales, las concentraciones de estos compuestos siguen una tendencia descendente, llegando en algunos casos hasta valores muy bajos.

8 LINEAS FUTURAS

Los datos analizados de las aguas subterráneas, sugieren que el desetil-terbumeton pueda ser provocado por la degradación de terbutilazina o desetil-terbutilazina. Además, se han observado patrones de comportamiento de los herbicidas que resultaría interesante seguir investigando, como son el hecho de que en aguas subterráneas la desetil-terbutilazina suele ser alrededor de cinco veces la terbutilazina.

Basado en los datos de la EDAR Alzira-Carcaixent, sugieren al igual que en aguas subterráneas, que el desetil-terbumeton pueda ser provocado por la degradación de terbutilazina o desetil-terbutilazina, por lo que podría ser una línea de investigación interesante para estudios futuros. Además, en aguas superficiales el desetil-terbumeton es el doble que la desetil-terbutilazina.

Por lo tanto de lo anteriormente expuesto se abren dos líneas de investigación, la correcta degradación y transformación de los herbicidas originales y la relación entre las concentraciones de los herbicidas originales y sus metabolitos.

Otra línea de investigación, totalmente ajena a lo anterior, se centra en la hipótesis de que las EDARs son las causantes de la contaminación. Sería de gran utilidad y muy interesante saber por qué la aplicación difusa de terbutilazina y terbumeton en los campos de cultivos no provoca la contaminación de los ríos y en cambio, sí que se detecta contaminación que proviene a través de los núcleos y entornos urbanos.

Es posible que se esté dando otros usos a estos compuestos, que pueden incurrir en malas prácticas que deben erradicarse para evitar la contaminación de los ríos. Por lo tanto se debe investigar si realmente en los entornos urbanos se está utilizando alguno de estos compuestos de manera inadecuada.

La eliminación de la contaminación de medios acuosos, mediante la utilización de técnicas biológicas, es una opción ecológica que de desarrollarse correctamente, podría suponer un punto de inflexión en la eliminación de contaminantes en las plantas de depuración. Es por ello que se debe investigar más profundamente si los hongos o las bacterias son opciones viables en términos de eficacia de eliminación y economía.

9 REFERENCIAS

- Álvarez, P. M., Quiñones, D. H., Terrones, I., Rey, A., Beltrán, F. J., 2016. Insights into the removal of terbuthylazine from aqueous solution by several treatment methods. *Sci. Water Research* 98 (16) 334-343.
- Campo, J., Masiá, A., Blasco, C., Picó, Y. 2013. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four mediterranean rivers basins.
- Conrad, A., Dedourge, O., Cherrier, R., Couderchet, M. 2006. Leaching of terbumeton and terbumeton-desethyl from mini-columns packed with soil aggregates in laboratory conditions. *Chemosphere* 65 (2006) 1600–1609.
- Dafauce Ruiz, C. 1975. La Albufera de Valencia. Un estudio piloto. Ministerio de Agricultura. ICONA. p. 65.
- De Paz, J. M. and Rubio, J. L. 2006. Application of a Gis-AF/RF model to assess the risk of herbicide leaching in a citrus-growing area of the València Community, Spain. *Science of the Total Environment* 371 (2006) 44–54.
- Dousset, S., Mouvet, C., Schiavon, M. 1997. Degradation of [¹⁴C] terbuthylazine and [¹⁴C] atrazine in laboratory soil microcosms. *Pestic Sci* 1997; 49:9-16.
- European Enviroment Agency, EEA, 2011. Hazardous Substances in Europe's Fresh and Marine Waters. An Overview. Technical Report. 8. Publications Office of the European Union, Luxembourg, p. 61.
- European Union Statistical Office, EUROSTAT, 2007. The use of plant protection products in the European Union – data 1992-2003, Luxembourg: Office for Official publications of the european communities.
- Gómez De Barreda, D. 1999. Comportamiento de herbicidas residuales en suelos. Posible contaminación de acuíferos. Escuela técnica superior de ingenieros agrónomos. Universidad Politécnica de València.

- Gómez De Barreda, D., Lorenzo, E., Del Busto, A., Ramos, C., Gamon, M., Monteagudo, E., Saez, A., De La Cuadra, J., Carbonell, E. 1991. Survey of herbicide residues in soil and wells in three citrus orchards in València, Spain. *Weed Research*, 31: 143-151.
- Gómez De Barreda, D., Lorenzo, E., Del Busto, A., Ramos, C., Piquer, J., Lidón, A., et al 1996. Contamination of irrigation well water by residual herbicides in Spanish citrus area. *Proc Annu Meet Fla State Hort Soc* 1996; 109: 86-8
- Health and Safety Database, HSDB, 2013. Terbutylazine
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~xa4YgB:1>,
- IGME, 2007: Apoyo a la caracterización adicional de las masas de agua subterránea en riesgo de no cumplir los objetivos medioambientales en 2015. Demarcación Hidrográfica del Júcar. Masa de agua subterránea 080.141 Plana de València Norte
- IGME, 2007: Apoyo a la caracterización adicional de las masas de agua subterránea en riesgo de no cumplir los objetivos medioambientales en 2015. Demarcación Hidrográfica del Júcar. Masa de agua subterránea 080.142 Plana de València Sur.
- López-Roldán, R., Jubany, I., Martí, V., González, S., Cortina, J.L. 2013. Ecological screening indicators of stress and risk for the Llobregat river wáter. *J. Hazard. Mater.* 263 (1), 239-247.
- Loss, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M. 2010. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.* 44, 4155-4126.
- Martín Monerri, M. and Marzal Doménech, P. 1999. Modelación de la calidad del agua. Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente. Editorial de la Universidad Politécnica de València.
- Navarro, S., Vela, N., Giménez, M.J., Navarro, G. 2004. Persistence of four s-triazina herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Sci. Total Environ.* 239(1-3). 87-97.

- OMS, 2003: Terbutylazine in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud (WHO/SDE/WSH/03.04/63).
- Palma, P., Köck-Schulmeyer, M., Alverenga, P., Ledo, L., Barbosa, J.R., López de Alda, M., Barceló, D. 2014. Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal). *Sci. Total Environ.* 488-489, 208-219.
- Pino, A. P., Serrano, C., Pires, T., Mestrinho, E., Dias, L., Martins Teixeira, D., Caldeira, A.T. 2012. Degradation of terbutylazine, difenoconazole y pendimethalin pesticides by selected fungi cultures.
- Stara, A., Zuskova, E., Kouba, A., Velisek, J. 2016. Effects of terbutylazine-desethyl, a terbutylazine degradation product, on red swamp crayfish (*Prokambarus Clarkii*). *Science of Total Enviroment* 566-567 (2016) 730-740.
- Tomlin, C. 1994. The pesticide manual (Tenth edition). Pp 1341.
- US Enviromental Protection Agency, USEPA, 1995. Reregistration Eligibility Decision (RED) terbutylazine. <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/2645.pdf>, 1995.
- Velisek, J., Stara, A., Koutnik, D., Machova, J. 2014. Effect of terbutylazine-2-hydroxy at environmental concentrations on early life stages of common carp (*cyprinus carpio L.*). *Biomed. Res. Int.* 2014, 621304.
- Velisek, J., Stara, A., Koutnik, D., Machova, J. 2015. Effects of the terbutylazine metabolite terbutylazine-desethyl on common carp embryos and larvae. *Science of Total Enviroment* 539 (2016) 214-220.