

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ESCOLA POLITECNICA SUPERIOR DE GANDIA
GRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCOLA POLITÈCNICA
SUPERIOR DE GANDIA

**“Caracterización y evaluación de la
calidad de las aguas de vertido de
lavadoras industriales de fruta en
centrales citrícolas del arco
mediterráneo español”**

TRABAJO FINAL DE GRADO

Autor/a:
Sara Tortosa Martínez

Tutores/as:
**Carmen Gómez Benito
Martín Mottura**

GANDIA, 2019

Agradecimientos

A todas las personas que trabajan en Productos Citrosol S.A., por haberme dado la oportunidad de aprender de ellos, por la colaboración recibida en la realización de este trabajo y por mostrarme el papel necesario de la ciencia, el medio ambiente y la innovación en nuestra sociedad.

A mis tutores, Martín y Carmen, por guiarme durante todo el proceso y tener siempre una respuesta a cada duda. Por abrirme las puertas al mundo de la investigación.

Resumen

Las lavadoras de cítricos generan un residuo de gran volumen que puede contener restos de fungicidas aplicados a la fruta en etapas previas del proceso postcosecha. El objetivo principal de este trabajo desarrollado en la empresa Productos Citrosol S.A. fue evaluar la adecuación de las aguas residuales de lavadoras de cítricos en almacenes hortocitrícolas del arco mediterráneo español para su vertido o su reutilización. Para esto, se tomaron 96 muestras de vertido de lavadora de 42 centrales citrícolas de la Comunidad Valenciana, Región de Murcia y Andalucía. De cada muestra se analizaron parámetros fisicoquímicos, la concentración de fungicidas imazalil y pirimetanil así como su carga microbiológica. De las 96 muestras analizadas, únicamente 11 cumplían los límites de concentración instantánea máxima establecidos por la EPSAR para los parámetros considerados en este estudio. La carga microbiológica presentó mucha variabilidad entre muestras. El 85,4% de las muestras superaron los límites establecidos para fungicidas. Por ello, se considera necesario una solución tecnológica que elimine los fungicidas del vertido de aguas residuales de lavadoras cítricas y que regule los demás parámetros estudiados para su posible vertido o reutilización.

Palabras clave: Postcosecha, vertido, lavadora, fungicidas.

Abstract

Citrus washers generate a large volume of wastewater that may contain traces of fungicides applied to the fruit in previous stages of the postharvest process. The main objective of that work developed in the company Productos Citrosol S.A. was to evaluate the adequacy of citrus washer wastewater in horticultural warehouses of the Spanish Mediterranean arch for its discharge or reuse. 96 samples were taken from the washing machine of 42 citrus plants in the Valencian Community, Region of Murcia and Andalusia. Physicochemical parameters, the concentration of fungicides imazalil and pyrimethanil and microbiological load were analyzed for each sample. 11 of the 96 samples analyzed met the maximum instantaneous concentration limits established by EPSAR for the specific parameters in that study. The microbiological load shows a lot of variability between samples. The 85.4% of the samples exceeded the established limits for fungicides. Therefore, it is considered necessary a technological solution to eliminate fungicides from the discharge of sewage from citrus washers and manage the other parameters studied for the possible wastewater discharge or reuse.

Key words: Postharvest, spill, washing machine, fungicides.

Índice

1. Introducción	1
1.1 Importancia de la citricultura	1
1.2 Pérdida postcosecha en cítricos y sus causas	3
1.3 Procesos de postcosecha	4
1.4 Fungicidas utilizados en el tratamiento postcosecha de cítricos	6
1.5 Impactos potenciales derivados del uso de fungicida en las centrales postcosecha hortocitrícola	8
2. Objetivos	11
3. Material y métodos	12
3.1 Empresa Productos Citrosol S.A.	12
3.2 Muestreo	12
3.3 Caracterización de las aguas de vertido de lavadoras de cítricos	13
3.3.1 Toma de datos de las condiciones del lavado de cítricos	14
3.3.2 Análisis fisicoquímico de las muestras en laboratorio	15
3.3.3 Análisis microbiológico de las muestras en laboratorio	16
3.4 Tratamiento de datos	19
4. Resultados y Discusión	21
4.1 Muestras, procedencia, fruta lavada y tratamientos previos	21
4.2 Sistema de lavado	22
4.3 Parámetros analizados en el laboratorio	27
5. Líneas futuras	35
6. Conclusiones	37
7. Referencias	38
Anexo I. Tabla de resultados	Documento adjunto en carpeta “Ficheros anexos”

1. Introducción

1.1 Importancia de la citricultura

Los cítricos representan uno de los mayores cultivos frutales del mundo (FAO). España desempeña un papel de relevancia en la producción y comercialización de cítricos a nivel mundial, ya que, según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) este país es el mayor productor cítrico de las regiones mediterráneas, produciendo aproximadamente el 20% de la cosecha de esta región y el sexto mayor productor del mundo con un 5,5% de la producción mundial total de frutos cítricos (Figura 1 a)). En cuanto a la comercialización, la FAO sitúa a España como el mayor país exportador de cítricos (Figura 1 a)). España genera el 25% de la exportación mundial de cítricos. Exporta más del 50% de su cosecha.

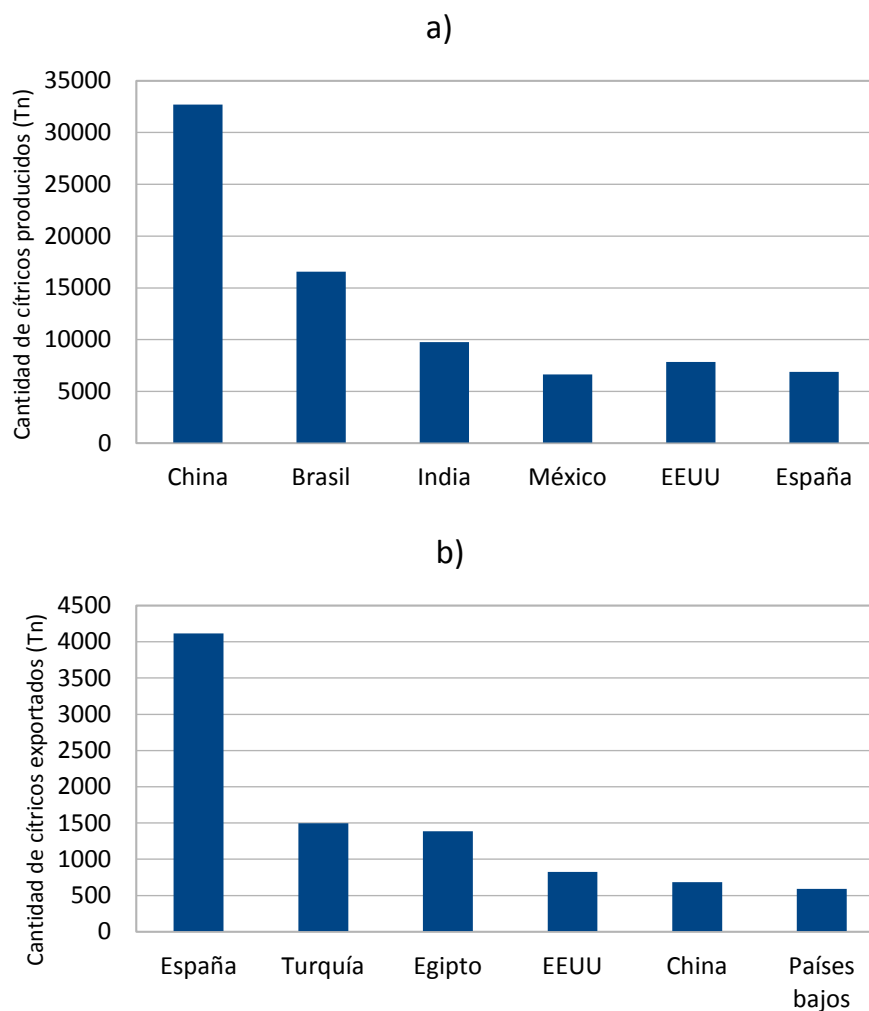


Figura 1. a) Países con mayor producción de cítricos en 2016. b) Países con mayor exportación de cítricos en 2016 (datos extraídos de FAO).

Los cultivos de cítricos en España ocupan unas 305.000ha. Cerca del 96% de este territorio se concentra en tres comunidades autónomas: Comunidad Valenciana (53,16%), Andalucía (28,05%) y Región de Murcia (14,43%) (ESCYRE, 2018). Según la federación Española de Asociaciones de Productores y exportadores de Frutas y Hortalizas (FEPEX, 2018) estas comunidades autónomas abarcan más del 90% de la exportación nacional de cítricos. En la Figura 2 se observa la cuota de exportación nacional de cada comunidad autónoma para naranjas, mandarinas, limones y pomelos. De la exportación nacional de cítricos, la Comunidad Valenciana cultiva el 72% de las naranjas, el 85% de las mandarinas, el 31% de limones y el 47% de los pomelos dedicados a este fin. La Región de Murcia cultiva el 59% de los limones de exportación nacional, el 41% de los pomelos y cerca del 4% de las naranjas y mandarinas. Por último, Andalucía cultiva el 16% de las naranjas de exportación nacional, el 7% de los pomelos, el 4% de los limones y el 4% de las mandarinas.

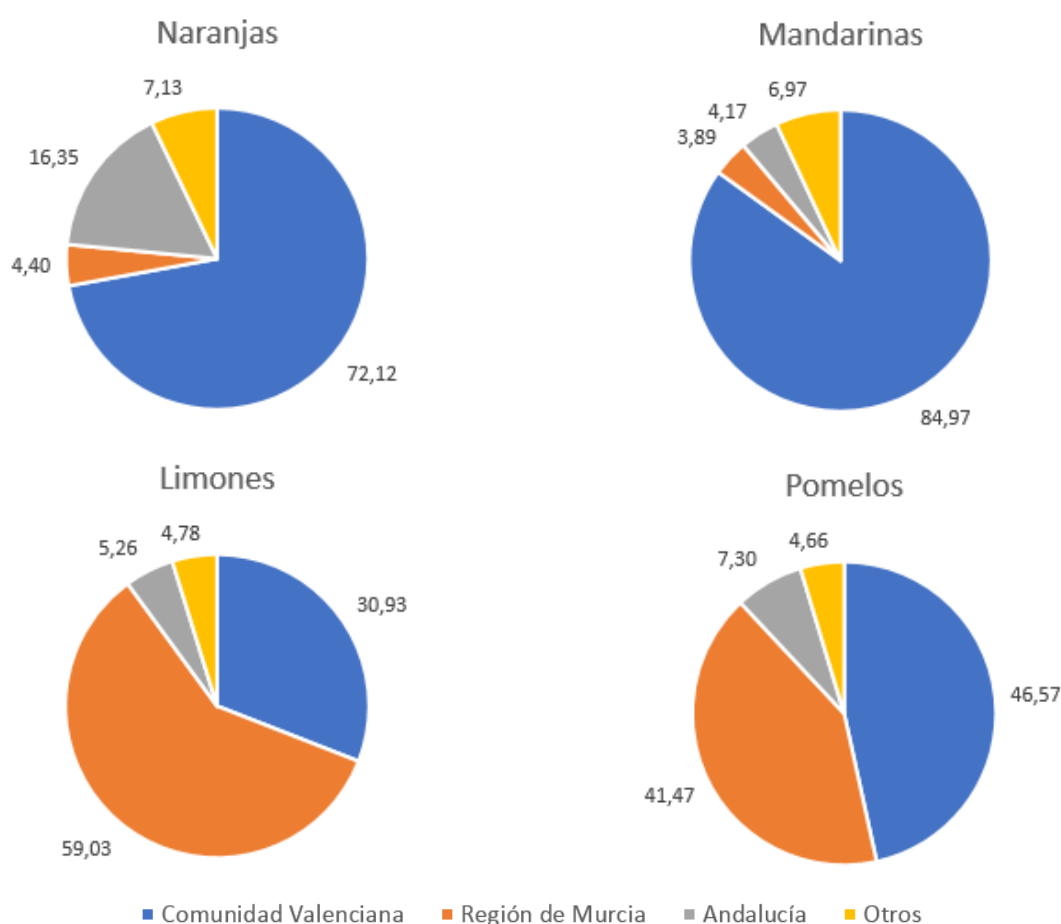


Figura 2. Porcentajes de contribución a la cuota nacional de exportación de frutos cítricos: naranjas, mandarinas, limones y pomelos, de la Comunidad Valenciana, Región de Murcia y Andalucía en 2018 (datos extraídos de FEPEX).

Los elevados niveles de producción y exportación de cítricos conllevan una industria cítrica asociada. La empresa Productos Citrosol S.A. se creó para responder a necesidades de esta industria. La empresa Productos Citrosol S.A. situada en, Potrías, comarca de La Safor, Valencia, inició su actividad en los años 60. Actualmente es un referente en tecnología y tratamiento postcosecha de frutas y hortalizas en general, y de frutos cítricos en particular. Productos Citrosol S.A. es actualmente la empresa

Europea del sector con mayor facturación total y cuota de mercado en España. Su bolsa de clientes es muy amplia en el territorio nacional, con una gran cuota de mercado, tanto en la Comunidad Valenciana como en otras zonas productoras de cítricos como Murcia o Andalucía. Además de ser referente a nivel internacional en más de 20 países como Sudáfrica, Perú, Egipto o Turquía, entre otros.

Productos Citrosol S.A. desarrolla e implanta soluciones postcosecha para el mantenimiento de la calidad de frutas y hortalizas frescas. Para ello dispone de un equipo multidisciplinar especializado en Biología y Tecnología postcosecha, Electromecánica e Ingeniería, Gestión de Calidad, Química y Microbiología, además de un laboratorio postcosecha totalmente equipado con modernos equipos analíticos, sistemas experimentales y un gran equipo de técnicos e investigadores.

1.2 Pérdida postcosecha en cítricos y sus causas

Los frutos cítricos sufren un deterioro de su integridad y calidad desde etapas previas a su cosecha debido, por ejemplo, a infecciones por *Phomopsis citri* o *Alternaria citri* en el árbol (Ismail, M., & Zhang, J., 2004). Además, desde que se inicia la cosecha, el fruto cítrico está expuesto a daños mecánicos que pueden generar heridas en su piel. Estas heridas se convierten en la puerta de entrada de agentes patógenos. Los patógenos más comunes en cítricos son hongos, ya que estos frutos presentan un alto contenido en agua y su pH es ácido (Talibi, I. et al, 2014; Berk, Z., 2016).

Entre los hongos patógenos en los cítricos destacan *Penicillium digitatum* y *Penicillium italicum* como los mayores causantes de pérdidas económicas, del 60% al 80% *P. digitatum* y hasta del 30% *P. italicum* (Tuset, J. J. 1987; Holmes, G. J. Et al, 1999; Smilanick, J. L., 2008). Otros hongos patógenos comunes, aunque de menor incidencia, son *Alternaria citri*, *Rhizopus sp.* o *Geotrichum sp* (Singh, D., et al, 2018). En la Figura 3 se muestra la afección de alguno de estos patógenos en naranjas y mandarina.

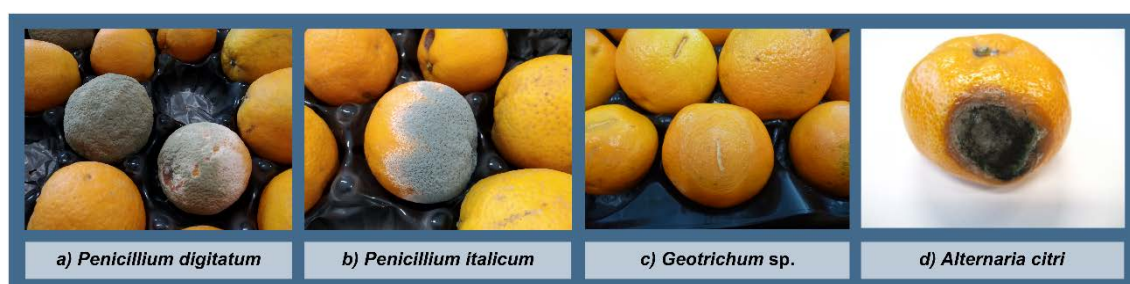


Figura 3. Imágenes de los hongos a) *Penicillium digitatum* en naranja (Productos Citrosol S.A.), b) *Penicillium italicum* en naranja (Productos Citrosol S.A.), c) *Geotrichum sp.* en naranja (Productos Citrosol S.A.), d) *Alternaria citri* en mandarina (IVIA)

P. digitatum causa la conocida podredumbre verde (Singh, D., et al, 2018) mientras que *P. italicum* es el causante de la podredumbre azul y es el patógeno que más afecta durante el almacenaje de los frutos en cámaras (Xiaomei, L. I. et al, 2018). Ambos son

patógenos especializados en cítricos, causando gran daño únicamente en este grupo de frutos (Palou, L., 2014).

Los daños por patógenos fúngicos en la postcosecha son significativos (Eckert, J.W., 1978) y el uso de fungicidas postcosecha es necesario para pasar de pérdidas de producto del 15-30% a pérdidas del 2-4% (Palou, L. et al, 2008).

1.3 Procesos de postcosecha

Los grandes volúmenes de producción y exportación de cítricos conllevan una industria hortocitrícola asociada que vele por la seguridad alimentaria y el mantenimiento de la calidad de los frutos recolectados. Las centrales hortocitrícolas limpian y desinfectan la fruta, aplican productos para alargar su vida comercial, la dotan de trazabilidad, la empaacan y almacenan en condiciones óptimas para su conservación (Berk, Z., 2016). Las buenas prácticas de las centrales hortocitrícolas también deben conseguir reducir la cantidad de fruta desechada, ayudando a aprovechar los recursos alimentarios y reducir la cantidad de desperdicio (Arinze, A. E., 2005; Prusky, D., 2011).

Los diferentes procesos postcosecha a los que la fruta es sometida desde su llegada a la central hasta su salida se encuentran resumidos en la Figura 4.

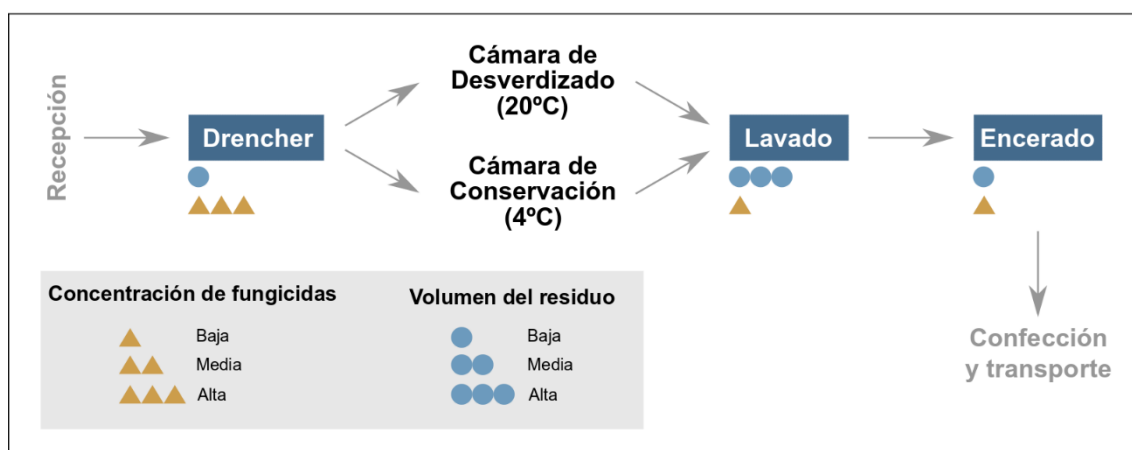


Figura 4. Esquema de una central hortocitrícola e identificación de puntos críticos de vertido con fungicida (fuente propia).

A continuación, se detalla cada uno de los procesos representados en la Figura 4.

Recepción: En esta primera etapa la fruta se somete a un control inicial de calidad en el cual se observa si tiene algún defecto, alteración o daño y su grado de madurez para proceder a su posterior tratamiento en la central. También se registra el origen de la partida para dotar así de trazabilidad a los frutos.

Primer tratamiento: Su nombre técnico es drencher. La fruta de campo se hace pasar por un sistema drencher que aplica un tratamiento en base acuosa a la fruta. Mediante una ducha o cascada, el drencher baña la fruta con un caldo acuoso que contiene todos los productos necesarios y a la concentración adecuada para el tratamiento pautado. Toda la fruta queda completamente mojada e impregnada del tratamiento en este tiempo

y el fruto retiene en su piel la cantidad deseada de fungicida. El tratamiento de drencher incluye fungicidas y desinfectantes. Este tratamiento resulta crucial para prevenir las pérdidas por podrido postcosecha durante todo el proceso, desde la recepción en la central cítrica hasta la llegada al consumidor.

Cámaras de desverdizado: el paso de los frutos por cámaras de desverdizado se da cuando los frutos, pese a haber alcanzado su madurez interna, continúan presentando color verde en la piel. En este caso, la fruta es almacenada en cámaras de desverdizado, a una temperatura entorno a los 22°C, una humedad relativa del 90-95% y presencia de etileno exógeno durante un período que puede variar entre 2 y 10 días aproximadamente, en función del color que los frutos traigan de campo.

Almacenaje en cámaras de conservación: cuando los cítricos no van a ser comercializados de manera inmediata, se almacenan en cámaras frigoríficas en condiciones de temperatura y humedad adecuadas para cada tipo y variedad de fruta.

Lavado: en esta etapa los cítricos son sometidos a una limpieza mediante duchas con agua potable de red a perder y cepillado. Esta limpieza retira la suciedad que la fruta pueda traer de campo. Para un correcto lavado se recomienda el uso de detergentes y desinfectantes aptos para el lavado de frutas y hortalizas. Productos Citrosol S.A. utiliza Essassol y Citrocide® en esta etapa. Para la etapa de lavado, Productos Citrosol S.A. ha desarrollado el Sistema Citrocide® ONLINE. Junto con un sistema de aclarado, completa la etapa de lavado. El Sistema Citrocide® ONLINE es un sistema de dosificación y control desarrollado por Productos Citrosol S.A. para la aplicación controlada del detergente para el lavado de frutos cítricos, y aplicación de Citrocide® para la desinfección de fruta y de la lavadora. El sistema mide el caudal de agua que se aplica mediante una barra de goteo al inicio de la lavadora, y dosifica la dosis establecida de jabón y Citrocide®. El sistema es totalmente automático y está dotado con una serie de alarmas que avisan de mal funcionamiento o falta de producto en la garrafa. Aunque la aplicación de un detergente al inicio del proceso de lavado de cítricos es una práctica común en la gran mayoría de centrales hortocitrícolas, la aplicación de un desinfectante junto con el jabón no suele ser habitual.

Además de la suciedad de campo, el agua de las lavadoras de cítricos puede contener una porción de los fungicidas aplicados en drencher. Esto sucede como una consecuencia no deseada del lavado y puede suponer un problema ambiental si su concentración en las aguas de vertido supera los límites establecidos por los organismos receptores. De acuerdo con la información proporcionada por Productos Citrosol S.A., esto podría ser la causa de sanciones a almacenes clientes de la empresa.

Encerado: después del lavado, la fruta se seca con aire y se transporta por cintas hasta una enceradora donde se le aplica un recubrimiento céreo, que puede contener en algunos casos especiales fungicidas para reforzar el tratamiento drencher (p.ej.: prepararlas para un largo viaje de exportación). Las ceras no sólo tienen la función estética de aportar brillo, sino que también preservan el fruto frente a la pérdida de agua por transpiración (Hassan, Z. H. et al, 2014), alargando la vida comercial de los cítricos. En cuanto a las ceras con fungicidas, presentan una gran acción preventiva. Controlan el esporulado de los frutos que pudieran presentar un podrido incipiente para proteger a los demás de una posible colonización por esporas durante un periodo más largo. Tras

el encerado, la fruta se seca en un túnel con aire caliente y ya está preparada para pasar a las siguientes etapas (selección y envasado) donde no se somete a más tratamientos.

Durante el proceso que sigue la fruta en la central citrícola hay puntos de tría entre etapas en las que se retiran todos aquellos frutos con podrido o defectos evidentes que puedan afectar la calidad comercial de la fruta. Esto no se ha incluido en el esquema.

1.4 Fungicidas utilizados en el tratamiento postcosecha de cítricos

En la actual industria citrícola mundial, el uso de fungicidas en la postcosecha de cítricos es necesario, como se ha mencionado, para poder controlar los diferentes hongos patógenos que producen importantes mermas postcosecha. Los fungicidas de uso más frecuente son el imazalil (IMZ) (imidazol) y pirimetanil (PYR) (anilinoimidazoloimidazolidinona) (Kellerman, M. et al, 2018). Ambos se clasifican como fungicidas sistémicos (Tomlin, C., 2009) y pueden usarse por separado o de manera combinada. El imazalil inhibe la síntesis de ergosterol y resulta altamente efectivo para proteger los frutos cítricos de los principales hongos patógenos que afectan durante la postcosecha; *P. digitatum* y *P. italicum* (Sepúlveda, M. et al, 2015), mientras que el pirimetanil inhibe la síntesis de metionina y la secreción de enzimas fúngicas patógenas y es utilizado principalmente para tratar cepas de *Penicillium* sp resistentes al imazalil (Smilanick, J. L. et al, 2006). Otros fungicidas que se usan en postcosecha son el ortofenilfenol, el propiconazol, procloraz, el tiabendazol y fludioxonil, aunque estos últimos no son comunes en los clientes de Productos Citrosol S.A. (Información interna de Productos Citrosol S.A.)

Tabla 1. Eficacia de las distintas materias activas fungicidas con LMR en la Unión Europea para el tratamiento postcosecha de cítricos frente a *P. digitatum* y *P. italicum* y en el control de la esporulación (datos extraídos de Productos Citrosol S.A. y de EU Pesticides database).

Fungicida	LMR UE (mg/Kg)	Control de <i>P. digitatum</i> y <i>P. italicum</i>	Control de cepas IMZ resistentes	Control de esporulación
<i>Imazalil</i>	5	+++	-	+++
<i>Pirimetanil</i>	8	+++	+++	+
<i>Ortofenilfenol</i>	7	++	-	-
<i>Tiabendazol</i>	7	++	++	+
<i>Procloraz</i>	10	+++	+	+++
<i>Propiconazol</i>	5/9*	+++	-	+
<i>Fludiosoxonil</i>	10	++	++	Sin información
<i>Fosetil AI</i>	75	++	++	Sin información

Miclobutanil	3	++	-	Sin información
Metil-tiofosfato	6	++	++	+
Tebuconazol	0.9-5**	++	++	+

*Excepción de 9mg/Kg en naranjas

**Excepción de 0,9mg/Kg en naranjas

El propiconazol y procloraz, pertenecientes al grupo de los azoles, al igual que el imazalil, actúan también inhibiendo la síntesis de ergosterol. El propiconazol ya no se puede usar en la Unión Europea. En su última revisión fue retirada la aprobación de su uso (SANTE/11932/2017 Rev 3 22 Marzo 2019) por ser sospechoso de provocar cáncer, ser tóxico para la reproducción en categoría 1B (EC No 1272/2008) y por el nivel de toxicidad de sus metabolitos estudiados y el potencial tóxico de los que todavía no se estudian, que pueden afectar a las aguas subterráneas. En cuanto al procloraz, la autorización de uso en la Unión Europea expirará el 31 de diciembre de 2020. (Reglamento de Ejecución (UE) n.º 1143/2011 de la Comisión). Su eficacia es similar a la del imazalil, aunque su tiempo de retraso permisible antes de tratamiento (RPAT), que es el tiempo máximo que puede transcurrir desde la recolección de la fruta hasta que se trata con el fungicida en cuestión para que la reducción del podrido sea eficaz, es inferior al del imazalil (Wild, B. L., & Spohr, L. J., 1989), por lo tanto, su uso es menor.

El Orto-fenilfenol o 2-fenilfenol (o-fenilato) presenta riesgos de irritación ocular severa (2-H319), irritación de la piel y respiratoria (2-H315 y 3-H335). También está clasificado como muy tóxico para la vida acuática (Aquatic Acute 1-H400) (EU Pesticides Database)

Tiabendazol es un fungicida que pertenece al grupo de los bencimidiazoles. (Wild, 1993). Proporciona buenos resultados en control del podrido si se aplica rápidamente después de la recolección. Se emplea como protección preventiva de podredumbre de almacén producidas por *Penicillium spp.*, *Botrytis spp.*, *Diplodia natalensis* y otros hongos. El tiabendazol se suele aplicar en la mayoría de los casos en el encerado, solo o combinado con imazalil. Sin embargo, el elevado nivel de resistencias a este fungicida desarrollado por *Penicillium spp.* en las zonas citrícolas de España, ha hecho que el uso del tiabendazol se haya reducido drásticamente (fuente: Productos Citrosol S.A.).

Fludioxonil: junto con el pirimetanil pertenece a un grupo de nueva generación de fungicidas que han sido calificados como de “bajo riesgo” en 1990 por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA). Su eficacia es similar a la de otros fungicidas postcosecha pero no presentan los problemas de resistencia que presenta el imazalil. Pertenecen al grupo químico fenilpirrol, y su modo de acción es el bloqueo de la proteína kinasa, inhibiendo el crecimiento y desarrollo de los hongos (Gehman et al, 1990).

El mal uso de imazalil y pirimetanil, así como de cualquier otro fungicida postcosecha, puede generar efectos ambientales negativos. La Unión Europea clasifica en su base de datos EU Pesticides Database al imazalil y pirimetanil como “Aquatic Chronic 1-H410”

y “Aquatic Chronic 2-H411” respectivamente. Códigos que significan “Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos” y “Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos”. El estudio de los riesgos ambientales de estos fungicidas se ha ido ampliando en los últimos años. Estudios recientes evidencian efectos y sinergias con otros factores ambientales en comunidades de organismos acuáticos (invertebrados) (Seeland, A. et al, 2012; Seeland, A. et al, 2013; Araújo, C. V. et al, 2015; Shinn, C. et al, 2015; Colombo-Corbi, V. et al, 2017; Müller, R. et al, 2019) y terrestres (bacterias, anélidos) (Ng.E.L. et al, 2014; Bandow, C. et al, 2016; Velki, M. et al, 2019).

1.5 Impactos potenciales derivados del uso de fungicida en las centrales postcosecha hortocitrícola

Las centrales citrícolas pueden generar impactos ambientales negativos. Los aspectos ambientales más estudiados en esta industria son el consumo energético, de agua y la emisión de gases de efecto invernadero (Beccali et al., 2009; Giudice et al., 2013). Más allá del consumo de agua, su vertido después de ser utilizada en las actividades citadas en el Apartado 1.4 también puede generar impactos ambientales negativos.

La presencia de fungicidas en el vertido de agua de las centrales citrícolas puede ocasionar perturbaciones en las EDAR (Estación de Depuración de Aguas Residuales) en aquellos casos donde las centrales vierten al alcantarillado público. Diversos estudios examinan la liberación de fungicidas al medio ambiente mediante vertido de aguas residuales de centrales hortocitrícolas y sus efectos ambientales en las EDAR de destino (Wightwick, A. et al, 2010; Karas, P. A. et al, 2016; Ponce-Robles, L. et al 2017). En ocasiones, los fungicidas llegan a aguas continentales (Fonseca, E. et al, 2019)

En octubre de 2019 se celebraron las Primeras jornadas de aguas potables y residuales en La Safor, donde Francisco Escribano, jefe del departamento de vertidos de la Entidad Pública de Saneamiento de Aguas Residuales (EPSAR) trató la problemática que supone para los sistemas de saneamiento y depuración las actividades citrícolas en la Comunidad Valenciana en su ponencia “Aspectos generales sobre la contaminación industrial de las aguas. Influencia de los vertidos procedentes de actividades citrícolas en los sistemas de saneamiento y depuración”. Desde la EPSAR se ha observado que los vertidos de aguas residuales procedentes de centrales citrícolas provocaban un desequilibrio en el tratamiento biológico de las EDAR de destino. La EPSAR comenzó un plan de control de vertido de las aguas procedentes de industrias citrícolas en 2011 en el que ha observado una ligera disminución de incidencias con el paso de los años. La EPSAR realizó controles de vertido a 112 industrias citrícolas de la Comunidad Valenciana, de las cuales 74 superaban los límites máximos de vertido en cuanto a fungicidas. De los 34 controles realizados en la comarca de La Safor, 21 centrales superaron estos límites. En esta ponencia también se habló de la preocupación que genera continuar detectando fungicidas en los vertidos (aunque en concentraciones mucho menores) pese a no verter las aguas de drenaje al alcantarillado público.

Como se puede observar en la Figura 4, en el esquema de la central citrícola se detectan tres puntos críticos de vertido de aguas que pueden contener fungicidas: Drenaje, Lavado y Encerado.

Drencher: el primer punto es el tratamiento drencher, pues la mezcla acuosa con la que se trata la fruta contiene una alta concentración de fungicidas y otros productos químicos. Según los tratamientos drencher realizados en las centrales citrícolas de clientes de la empresa Productos Citrosol S.A. registrados en los datos de análisis de laboratorio rutinarios, las concentraciones de imazalil en los caldos drencher oscilan entre 300-500 ppm, para pirimetanil entre 500-1000 ppm, 600-1200 ppm para ortofenilfenol y 800-1000 ppm para tiabendazol. Gracias al avance de la tecnología y de la gestión ambiental en la industria citrícola, a los clientes de Productos Citrosol S.A., este punto crítico ya no supone un problema ambiental por su vertido directo. Los nuevos sistemas para tratamiento drencher logran reutilizar la mezcla acuosa con la que se trata la fruta, manteniendo su eficacia e higiene. En este sentido, el Sistema CITROSOL VERTIDO CERO® ha cambiado el paradigma de los tratamientos drencher en cítricos al lograr mantener inalteradas las características del caldo fungicida mediante un sistema de dosificación de materias activas, la integración de un proceso de desinfección y limpieza del caldo, y un exhaustivo seguimiento técnico de todos los parámetros de este caldo. Gracias a estos nuevos sistemas de reciclado del caldo de tratamiento drencher, como el Sistema CITROSOL VERTIDO CERO®, se ha logrado eliminar o reducir significativamente los niveles de vertido de caldos de drencher. El drencher convencional podía suponer niveles de vertidos de 500 a 2000 L/día por central hortocitrícola durante la campaña citrícola (información suministrada por Productos Citrosol S.A.). Los volúmenes de vertido varían en función del tamaño de la central y el momento de la campaña citrícola. Estos residuos líquidos peligrosos para el medio ambiente podían no gestionarse adecuadamente, realizando su vertido al alcantarillado público. A día de hoy, y gracias a los sistemas de reciclado de caldo drencher, se ha logrado reducir el tipo y volumen de residuo generado en este punto. Actualmente, se genera un residuo sólido que no supera los 500Kg/campaña por central. Este residuo está compuesto por fangos deshidratados (Información suministrada por Productos Citrosol S.A.). De esta manera se logra generar una cantidad de residuo mucho menor, fácilmente almacenable, transportable y económicamente viable de tratar por una entidad gestora autorizada.

Lavado: el segundo punto crítico que se encuentra en la Figura 4 es la lavadora de cítricos. Se considera un punto con posible vertido de fungicidas porque, como ya se menciona en el punto 1.3, durante el lavado se retira parte de los fungicidas de la piel de las frutas. Aunque el arrastre parcial de fungicidas no sea el objetivo de la etapa del lavado, se produce como un efecto colateral del proceso y los altos volúmenes de fruta que pasan por una lavadora hacen que se pueda acumular niveles de fungicidas en el agua utilizada por encima de los niveles legales establecidos por las entidades de saneamiento de aguas. Cabe destacar que este no es un problema específico de los fungicidas postcosecha, sino que se produce con todos los pesticidas que se usan para tratar la fruta, pero cobra relevancia con los fungicidas postcosecha al ser el tratamiento más reciente aplicado y, por tanto, el más susceptible a pasar al agua de lavado por concentración y tiempo de aplicación. La lavadora utiliza grandes caudales de agua para limpiar la fruta, lo que genera un residuo de gran volumen que, aunque su concentración en fungicidas pueda ser baja, se convierte en un vertido que no tiene una gestión adecuada hasta la fecha. Por otra parte, este vertido ha sido muy poco estudiado y caracterizado, y se desconoce si puede incumplir las normas de vertido de las entidades saneadoras de destino y/o ser peligroso para el medio ambiente. A pesar de la escasa

información que existe al respecto, en el sector citrícola existe una gran preocupación sobre este tema, ya que la infracción de los niveles permitidos de pesticidas en las aguas de vertido de centrales hortofrutícolas suele ser el principal motivo de multas y sanciones por parte de las entidades de saneamiento locales (información suministrada por Productos Citrosol S.A.). Por este motivo se están buscando soluciones al problema de vertidos y se presenta la necesidad de caracterizar el agua de vertido de lavadora de cítricos. para conocer si puede suponer un problema medioambiental y si pueden ocasionar perturbaciones en las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR) de destino.

Encerado: el tercer punto crítico mostrado en la Figura 4 se trata de la enceradora, donde se aplican recubrimientos que ocasionalmente pueden contener fungicidas. El motivo de preocupación por este punto es la limpieza de la máquina al final del día, limpieza que se realiza con boquillas de agua a presión. Sin embargo, gracias a las buenas prácticas desarrolladas por los sistemas de gestión ambiental integrada, este punto ya no supone un problema a día de hoy en los clientes de Productos Citrosol S.A. Este proceso se ha optimizado para gastar el mínimo de agua posible para una limpieza completa, generando así un bajo volumen de residuo líquido que, al igual que el residuo sólido generado del tratamiento drencher, se puede almacenar y gestionar adecuadamente.

Por todo ello, el agua de vertido de lavadoras de fruta de los almacenes citrícolas puede presentar un problema ambiental y es necesario su estudio para proponer soluciones tecnológicas para su correcta gestión.

Este trabajo de Final de grado se enmarca en un proyecto de I+D+i de la empresa Productos Citrosol S.A. en el que se necesita caracterizar el vertido de las lavadoras de cítricos de las centrales citrícolas para dimensionar el problema que generan y crear una solución tecnológica adecuada.

2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es caracterizar y evaluar la calidad de las aguas de vertido de lavadoras de cítricos en almacenes hortocitrícolas del arco mediterráneo español.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Evaluar la adecuación de parámetros fisicoquímicos del agua residual de las lavadoras de fruta de los almacenes hortocitrícolas del arco mediterráneo español para su vertido o reutilización.
- Testar si las concentraciones de los fungicidas imazalil y pirimetanil en el agua de vertido de las lavadoras de fruta de las centrales hortocitrícolas del arco mediterráneo español superan los límites legales para su vertido establecidos por la Entidad Pública Saneadora de Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana (EPSAR).
- Comprobar si existen factores asociados a las altas concentraciones de fungicidas en las aguas de vertido de lavadoras de almacenes hortocitrícolas del arco mediterráneo español.

3. Material y métodos

3.1 Empresa Productos Citrosol S.A.

Este trabajo de fin de grado se ha hecho íntegramente durante la realización de prácticas de empresa extracurriculares en el departamento de I+D+i de la empresa Productos Citrosol S.A. Para la realización de este proyecto se han utilizado las instalaciones y equipos del laboratorio de I+D de la empresa Productos Citrosol S.A., el apoyo del personal técnico-comercial, así como de bancos de información internos generados gracias a la atención técnica de los clientes y a los proyectos de investigación realizados por el departamento anteriormente citado. Los métodos utilizados para la determinación de los parámetros a analizar son los que normalmente se usan en este laboratorio.

3.2 Muestreo

Para poder caracterizar el vertido de aguas residuales procedentes de lavadoras de cítricos de centrales hortocitrícolas se realizó un muestreo de estas aguas durante la campaña citrícola 2018-2019 en líneas de lavado de diferentes centrales citrícolas de la Comunidad Valenciana, Región de Murcia y Andalucía. En total se tomaron 96 muestras. El muestreo fue realizado de forma sistemática por el personal técnico-comercial de Productos Citrosol S.A. durante sus visitas a las centrales citrícolas. Para ello se estableció un protocolo de muestreo donde se especificaba:

- Punto de toma de muestra: a la salida de la bandeja de recogida de agua de la lavadora (Figura 5).
- Volumen de la muestra: 250mL
- Recipiente: bote plástico nuevo, apto para la recogida de muestra.
- Conservación y envío de la muestra: a temperatura ambiente. La muestra se envió al laboratorio de Productos Citrosol S.A. dentro de las 24 horas posteriores a su recogida.
- Identificación: cada muestra fue debidamente identificada con la fecha de recogida, cliente y lavadora en la que se tomó.



Figura 5. Imagen de una lavadora industrial de cítricos a pequeña escala para realización de ensayos con identificación de las partes principales que la componen y localización de la toma de muestra.

3.3 Caracterización de las aguas de vertido de lavadoras de cítricos

La caracterización de las aguas de vertido de las lavadoras de cítricos se puede dividir en dos partes, tal y como se puede observar en la Tabla 2, una toma de datos realizada In Situ donde se recogen las condiciones del sistema de lavado y se tomaron las muestras de agua para su posterior análisis y, otra en la que se analizaron en Laboratorio las muestras tomadas in situ en los almacenes citrícolas. A continuación, se describe en detalle cada una de estas partes.

Se escogieron los parámetros a determinar de pH, Demanda Química de Oxígeno (DQO), conductividad y Sólidos en Suspensión (SS) por ser parámetros vigilados por las diferentes EDAR en los vertidos a alcantarillado público, así como la concentración de imazalil y pirimetanil, que corresponderían a la concentración de pesticidas en la mayoría de las ordenanzas de vertido. La turbidez se escogió por ser un parámetro utilizado por Productos Citrosol S.A. a la hora de dimensionar soluciones tecnológicas anteriores. En cuanto a la caracterización microbiológica, se determinaron las unidades formadoras de colonias por mililitro de muestra (ufc/mL) para poder estudiar la carga microbiológica de estas aguas, para poder dimensionar futuras soluciones tecnológicas aplicables a este vertido. No se determinó la demanda biológica de oxígeno (DBO), pese a sí estar regulada en los vertidos a alcantarillado público, por no ser posible realizarla en los medios e instalaciones de Productos Citrosol S.A.

Tabla 2. Esquema del muestreo para la obtención de datos

In situ	Fruta lavada		
	Tipo de fruta	Fecha de Tto. Drencher	Tn/h de fruta
	Sistema Citroicide Online		
	Caudal (L/h)	Dosis Citroicide® (%)	Dosis detergente (%)
	Sistema de aclarado		
	Nº de boquillas		Caudal/boquilla (L/h)
En el laboratorio	Análisis Físicoquímico		
	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Concentración IMZ (ppm)
	Demanda Química de Oxígeno (DQO) ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	Turbidez (NTU) y Sólidos en suspensión (mg/L)	Concentración PYR (ppm)
	Análisis microbiológico		
	Hongos (ufc/mL)	Levaduras (ufc/mL)	Bacterias mesófilas totales (ufc/mL)

3.3.1 Toma de datos de las condiciones de lavado de cítricos

Esta caracterización se realizó en cada central hortocitrícola y en cada línea de lavado en la que se tomó muestra. Fue realizada por el personal técnico-comercial de Productos Citrosol S.A. Para una correcta caracterización se confeccionó un check-list que acompaña a cada muestra en el que se debía completar la siguiente información:

- Fecha de recogida de muestra.
- Nombre del cliente y localización de la central hortofrutícola.
- Línea de lavado en la que se tomó la muestra.
- Fruta que se estaba lavando en el momento de la toma de muestra, incluyendo: tipo, variedad y fecha de tratamiento drencher.
- Volumen de fruta lavada (Tn/h).
- Parámetros de funcionamiento del Sistema Citroicide ONLINE® caudal (L/h) dosis (%) de jabón y Citroicide PC.
- Características del sistema de lavado/aclarado: número de barras de duchas, número de boquillas/barra y caudal por boquilla (L/h). Para esto último se midió el caudal en al menos 3 boquillas diferentes, con una jarra graduada, midiendo el volumen de agua acumulado en 1 minuto. Con el promedio de las tres boquillas se calculó el caudal de todas ellas.

3.3.2 Análisis fisicoquímico de las muestras en laboratorio

pH: El pH de las muestras se determinó con el medidor de mesa sensION™+PH3 de la casa HACH® (Hach Lange SLU, Barcelona, España).

Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$): Medición mediante conductímetro modelo: Conductivímetro Portátil COND5 Tester de la casa XS Instruments (XS Instruments, Carpi, Italia). El conductímetro se calibró semanalmente según las instrucciones del fabricante. Para la determinación de la conductividad de cada muestra se procedió a su agitación manual y, posteriormente, a introducir la sonda limpia del conductímetro en el caldo. En las muestras que sobrepasaron el límite máximo de conductividad medido por este modelo se procedió a realizar una dilución $\frac{1}{2}$ con 4mL de muestra y 4mL de agua destilada, teniendo que aplicar el factor de dilución al resultado del conductímetro.

Turbidez (NTU): Medición con turbidímetro modelo: *Turbimeter Plus* de *Palintest* (Palintest Water Analysis Technologies, Gateshead, Reino Unido). El turbidímetro se calibró semanalmente siguiendo instrucciones del fabricante. Tras limpiar con alcohol y agua destilada el recipiente de medida y dejarlo secar, se procedió a medir la turbidez de una alícuota de la muestra agitada previamente. La medición se realizó mediante el modo de “medición promedio rápida”, que promedia diez mediciones consecutivas realizadas de manera automática por el aparato en el lapso de 10 segundos. En los casos en los que las muestras superaron el límite máximo de turbidez medido por el equipo (> 1.050 NTU), se procedió a realizar una dilución $\frac{1}{2}$ con 4mL de muestra previamente agitada y 4mL de agua destilada. Si la muestra volvía a superar el límite máximo de medición, se preparaba una dilución $\frac{1}{3}$ con 2mL de muestra previamente agitada y 4mL de agua destilada.

Sólidos en Suspensión (SS) (mg/L): Para determinar los sólidos en suspensión de las muestras se procedió a pesar los sólidos depositados mediante centrifugación. Se numeraron tubos cónicos Falcon de 50mL y se procedió a pesarlos en una balanza de precisión para conocer su masa inicial (M_0 (g)). Estos tubos se utilizaron para verter en ellos 50mL (Vol) de cada muestra previa agitación. Se centrifugaron los tubos Falcon a 4000rpm durante 10 minutos en una centrífuga Nahita modelo 2740 Medibas. Se desechó el sobrenadante y se procedió a secar el contenido de los tubos hasta que perdieron toda la humedad durante 3h a 100°C en estufa. Cuando estuvieron secos, se atemperaron en una sala a 22°C durante 30 minutos y se pesaron, obteniendo así la masa final (M_f (g)). El resultado se expresa en mg/L y se obtiene de la Formula siguiente:
$$\text{SS (mg/L)} = ((M_f - M_0) / \text{Vol (L)}) * 1000$$

Demanda Química de Oxígeno (DQO) (mg O_2 /L): la determinación de DQO se hizo mediante kit de medición de DQO para espectrofotómetro *Merk* de la marca Lovibond, kit “COD Vario Lovibond 500-1500mg/L”, siguiendo las instrucciones del fabricante. Se utilizaron además un termoreactor de Merck modelo Spectroquant TR320 y un espectrofotómetro de la misma casa modelo SQ118 (Merk KgaA, Darmstadt, Alemania). Primero se encendió el termoreactor para que alcanzase la temperatura necesaria (150°C). Se rotuló un tubo de kit por muestra para su correcta identificación. Cuando el termoreactor estuvo atemperado, se preparó una dilución $\frac{1}{2}$ de cada muestra con 2mL de muestra previamente agitada y 2mL de agua destilada en vasos de vidrio identificados para evitar no poder leer los resultados si la DQO de alguna muestra superase los 1500mg/L. Se introdujo 2mL de la dilución de cada muestra en su tubo

correspondiente previa agitación y se metieron inmediatamente en el termo reactor, donde se realizó la digestión química durante 120 minutos a 150°C. Los tubos se agitaron suavemente 10 minutos después de salir del termo reactor y se dejaron atemperar 10 minutos más en una gradilla en una sala a 22°C. Tras atemperarlos, los tubos se leyeron en el espectrofotómetro en el método 029 (mirar longitud de onda). El espectrofotómetro muestra la lectura en mg/L de DQO. A este resultado se le aplicó el factor de dilución.

Determinación de la concentración de imazalil y pirimetanil (mg/L): Mediante cromatografía líquida de alta eficacia (High Performance Liquid Chromatography, HPLC-UV) Modelo *Infinity LC* de *Agilent Technologies 1220* (Agilent Technologies, Santa Clara, Estados Unidos). Las muestras se analizaron con una adaptación de las instrucciones técnicas diseñadas por Agilent Technologies para el análisis de imazalil y pirimetanil en ceras de Productos Citrosol S.A. para cítricos. Se trata de un análisis en fase reversa, con un método 40% acetonitrilo: 60% sal 0,002M Na₂HPO₄ a pH=2,5, con 10µL de inyección a 45°C y 74 bares de presión, con el que se consiguen los siguientes tiempos de retención: 4,46min para imazalil y 8,58min para pirimetanil. La calibración del método se realizó mediante la preparación de una curva con 6 patrones standard que abarcaron concentraciones desde el límite de detección (0,02mg/L) a 20mg/L

Preparación de las muestras: Se realizó una dilución 1/10 de la muestra en acetonitrilo en tubos de vidrio, añadiendo 500µL de muestra y 4,5mL de acetonitrilo. Se agitaron los tubos en un vortex y se trasvasó una alícuota de la preparación de la muestra a un vial rotulado y tapado. Se apuntó en una libreta el orden de estos viales y se introdujeron en el carrusel del HPLC siguiendo el mismo orden. Se procedió a registrar las muestras en el orden determinado en el software del HPLC, indicando el método de análisis a realizar.

Lectura de resultados: utilizando el software del equipo y el calibrado que se realizaba periódicamente se obtuvo la concentración correspondiente a cada área de los picos de imazalil y pirimetanil que aparecieron. Al resultado de cada muestra que calculó el software se le aplicó el factor de dilución.

3.3.3 Análisis microbiológico de las muestras en laboratorio

Recuento de hongos y levaduras (ufc/mL): La siembra de las muestras se realizó dentro de una cabina de flujo laminar, limpiando siempre antes la superficie de la cabina con papel desechable y alcohol al 70%.

Cada muestra se sembró por duplicado de manera directa y en diluciones logarítmicas -1, -2 y -3 Log, equivalente a una dilución 1:10; 1:100 y 1:1.000 respectivamente, para garantizar su recuento, pues se desconocía el nivel de contaminación microbiológica de las muestras. Para la determinación de hongos y levaduras se utilizaron placas Petri de 8cm de diámetro con medio de cultivo Sabouraud Chloramphenicol Agar (SCA).

Preparación de las diluciones: Se prepararon dentro de la cabina de flujo laminar de aire un vortex y 4 tubos Eppendorf por muestra previamente esterilizados en el autoclave e identificados con el nombre de la muestra y la dilución que se va a preparar en ellos. Se introdujeron 900µL de agua destilada esterilizada en los tubos Eppendorf de las

diluciones -1, -2 y -3Log (d 10, d 100, d 1000). Se procedió a la agitación manual de la muestra. Tras la agitación, se alicuotaron 900µL al tubo Eppendorf destinado a la muestra “directa”. Se agitó el tubo Eppendorf de muestra mediante vortex y se procedió inmediatamente a extraer 100µL y depositarlos en el tubo Eppendorf de la dilución -1. La dilución -2 se preparó con 100µL del tubo Eppendorf de la dilución -1 previa agitación en vortex. La dilución -3 se preparó igual desde la dilución -2.

Las placas se sembraron mediante inoculación de 100µL de cada dilución por duplicado repartiendo este volumen de forma homogénea por toda la placa con un asa de siembra Digrafsky que se sumergió en alcohol y se quemó en llama de un mechero bunsen antes y después de sembrar cada muestra. El orden de siembra fue de la dilución de menor concentración a la muestra directa. Después, las placas se incubaron en estufa durante 48h a 20-24°C.

La lectura de las placas se realizó con un recuento de hongos y otro de levaduras presentes en cada placa de la primera dilución (de más concentrada a menos) en la que era posible el recuento. El resultado de la lectura se obtiene realizando un promedio entre las dos placas (n1 y n2) elegidas para la lectura, aplicando los factores de dilución (d: 10, 100, 1000) y multiplicando por 10 para poder dar el resultado en ufc/mL (unidades formadoras de colonias por mililitro de agua). Esta operación se resume en la siguiente fórmula:

$$\text{ufc/ml} = ((n1 + n2 / 2) * d * 10.$$

El resultado de hongos y levaduras se dio por separado para cada tipo de microorganismo.

Recuento de unidades formadoras de colonias de bacterias mesófilas aerobias totales (ufc/mL): Se realizó con una adaptación de *Drop Plate Technique (DPT)* (Naghili, H. et al, 2013)

La siembra de las muestras se realizó dentro de una cabina de flujo laminar, limpiando siempre antes la superficie de la cabina con papel desechable y alcohol al 70%. Se utilizaron placas Petri de 8 cm de diámetro con medio Potato Dextrose Agar (PCA). Se sembraron la muestra directa y las diluciones logarítmicas -1, -2, -3, -4, -5, -6 y -7, lo que corresponden a diluciones (d) de 1:10; 1:100; 1:1.000; 1:10.000; 1:100.000; 1:1.000.000 y 1:10.000.000 respectivamente, con la finalidad de poder garantizar su recuento después de la incubación, ya que se desconocía la carga bacteriana esperada en las muestras. Se utilizó una placa de PCA por muestra, identificada con el nombre de la muestra y la fecha de siembra rotulados en la parte posterior de la placa y seccionándola en ocho partes, indicando en cada una qué dilución se va a sembrar

Preparación de las diluciones (Figura 6): Se prepararon dentro de la cabina de flujo laminar de aire utilizando un vortex y 8 tubos Eppendorf por muestra previamente esterilizados en el autoclave, identificados con el nombre de la muestra y la dilución que se va a preparar en ellos. Se introdujeron 900µL de agua destilada esterilizada en los tubos Eppendorf de las diluciones -1, -2, -3, -4, -5, -6 -7. Se procedió a la agitación manual de la muestra. Tras la agitación, se alicuotan 900µL al tubo Eppendorf destinado a la muestra “directa”. Se agitó el tubo Eppendorf de muestra directa mediante vortex y se procedió inmediatamente a extraer 100µL con una pipeta automática y depositarlos en el tubo Eppendorf de la dilución -1. La dilución -2 se preparó con 100µL del tubo

Eppendorf de la dilución -1, previa agitación en vortex. La dilución -3 se preparó igual desde la dilución -2 y así sucesivamente hasta la dilución -7.

Siembra de las muestras (Figura 6): Se procede a sembrar 3 gotas de 10µL cada una de cada una de las muestras en la sección de la placa destinada ella. Se comenzó por la dilución menos concentrada (-7) y acabando por la muestra directa, cambiando la punta de la pipeta cuando se cambia de una dilución a la siguiente. Cada dilución se agitó en el vortex justo antes de proceder a sembrarla. Se dejaron secar las placas con las tapas entreabiertas dentro de la cabina de flujo de aire laminar hasta que no se apreciaron las gotas en el medio. En ese momento, se cerraron y se parafilmaron para proceder a incubarlas durante 24h a 20-24°C en estufa.

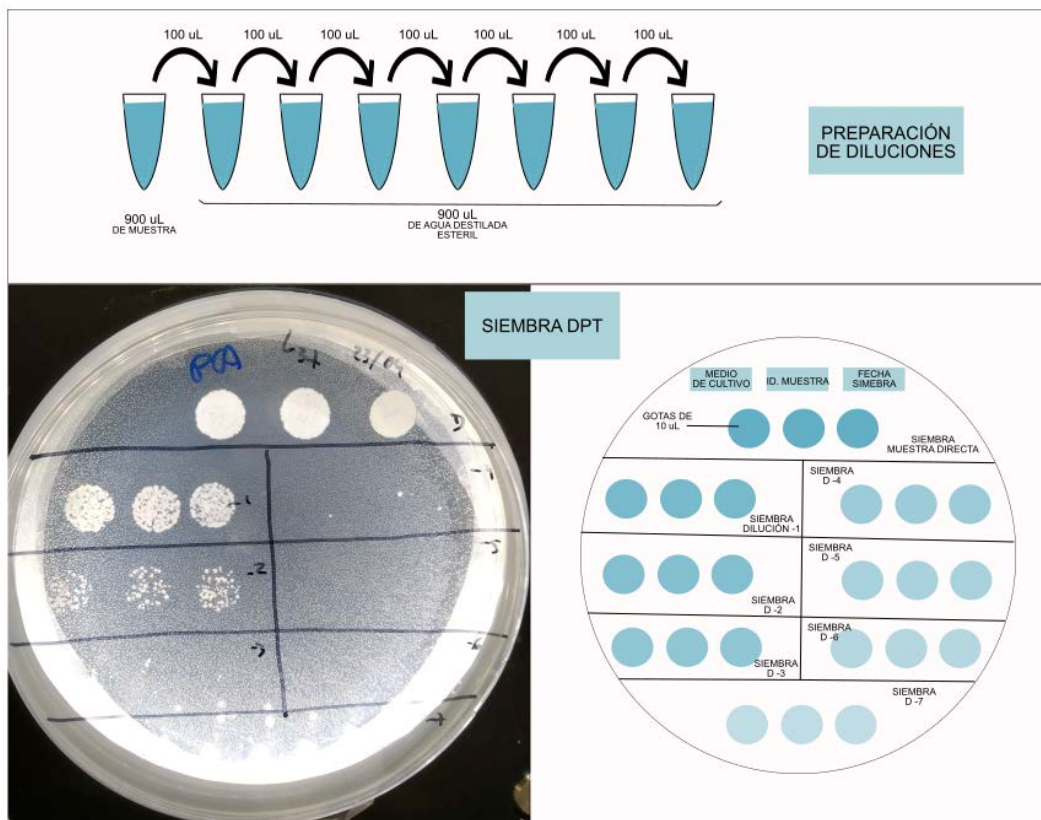


Figura 6. Esquema de la adaptación de DPT realizada para la siembra de bacterias mesófilas aerobias totales. (Elaboración propia).

La lectura de las placas se realizó con un recuento de las unidades formadoras de colonias presentes en cada una de las tres gotas de la primera dilución (de más concentrada a menos) en la que era posible el recuento. El resultado de la lectura se obtiene realizando un promedio entre las tres (n1, n2 y n3) gotas, aplicando los factores de dilución (d: 10, 100, 1000, etc) y multiplicando por 100 para poder dar el resultado en ufc/mL. Esta operación se resume en la siguiente fórmula:

$$\text{ufc/mL} = ((n1 + n2 + n3)/3) * d * 100$$

3.4 Tratamiento de datos

Análisis y gráficas: Los datos fueron analizados con Excel 2016. Se utilizó el mismo programa para la elaboración de los gráficos. Se realizó estadística descriptiva (promedio, desviación estándar), así como histogramas para observar la distribución de los datos y gráficos de dispersión para observar correlaciones.

Criterio de elección de los límites de concentración de vertidos: para establecer los límites de concentración de vertido al alcantarillado público para el análisis de las muestras se utilizaron los valores de concentración instantánea máxima de vertido establecidos en el Modelo de Ordenanza de vertidos a la red municipal de alcantarillado emitida por la EPSAR y la Generalitat Valenciana. Dicha Ordenanza unifica los valores límites de vertido para todo el territorio de la Comunidad Valenciana. Para el análisis de los datos se decidió aplicar estos límites porque los límites de vertido establecidos en la Región de Murcia no contemplan una concentración límite de pesticidas, sino que se establece la necesidad de elaborar una autorización especial para vertidos que contengan sustancias de síntesis. Por último, en Andalucía no existe actualmente una legislación unificada para todo su territorio. Cada Ordenanza municipal establece unos límites diferentes en función de las características de la EDAR que las reciba. Además de lo antes mencionado, se eligieron los valores de Concentración Instantánea máxima dado que las muestras tomadas se correspondían a muestras puntuales y no integradas, por lo que el valor que aplicaría en dicho caso sería el de la Concentración Instantánea. En la Tabla 3 se recogen los límites de concentración en vertido de las tres comunidades de las que procedían las muestras.

Tabla 3. Límites de concentración en vertido según CCAA al alcantarillado público existentes para parámetros analizados

Límites vertido a alcantarillado público	EPSAR, C. Valenciana		Región de Murcia		Andalucía	
	C media diaria máxima	C instantánea máxima	C media diaria máxima	C instantánea máxima	C media diaria máxima	C instantánea máxima
pH	5,5 - 9,00	5,5 - 9,00	n/a	5,5 - 9,5	n/a	n/a
DQO (mgO2/L)	1000,00	1500,00	n/a	1100	n/a	n/a
Turbidez (NTU)	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Sólidos en suspensión (mg/L)	500,00	1000,00	n/a	500	n/a	n/a
Conductividad (µS/cm)	3000,00	5000,00	n/a	5000	n/a	n/a
Pesticidas (ppm)*	0,10	0,50	n/a	n/a	n/a	n/a
Bacterias (UFC/mL)	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Hongos (UFC/mL)	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Levaduras (UFC/mL)	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a

C = Concentración

n/a: No aplica

*Hace referencia a la suma de todos los posibles pesticidas, incluidos los fungicidas como el IMZ y PYR.

4. Resultados y Discusión

La tabla con los datos obtenidos se halla en el documento anexo que se adjunta a este documento

4.1 Muestras, procedencia, fruta lavada y tratamientos previos

Se tomaron y analizaron un total de 96 muestras provenientes de 42 centrales citrícolas diferentes de la Comunidad Valenciana, Región de Murcia y Andalucía, siguiendo la distribución mostrada en la Figura 7 el 71% fueron muestras procedentes de centrales citrícolas de la Comunidad Valenciana de 25 centrales diferentes, el 23% de Murcia de 12 centrales diferentes y el 6,25% de Andalucía, de cinco centrales diferentes. Respecto a las 42 centrales muestreadas, el 59% estaban localizadas en la Comunidad Valenciana, el 28% en Murcia y el 12% en Andalucía.

Número de muestras tomadas en cada CCAA

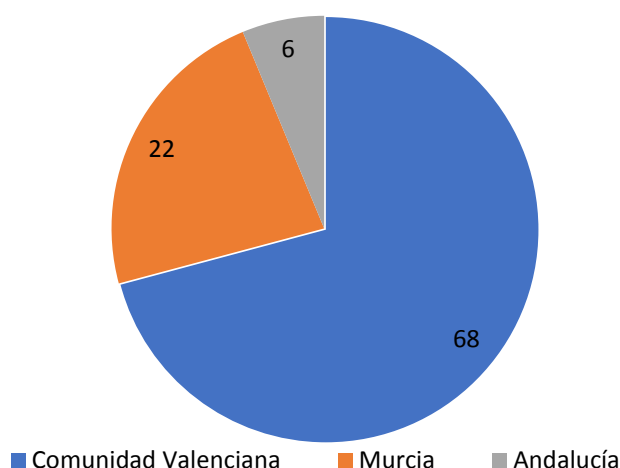


Figura 7. Número de muestras tomadas según Comunidad Autónoma de procedencia.

De las 96 muestras analizadas, el 44% fueron aguas procedentes del lavado de naranjas, el 30% procedentes del lavado de mandarinas, el 21% aguas procedentes del lavado de limones y, en menor cantidad, un 5% fueron del lavado de pomelos. (Figura 8)

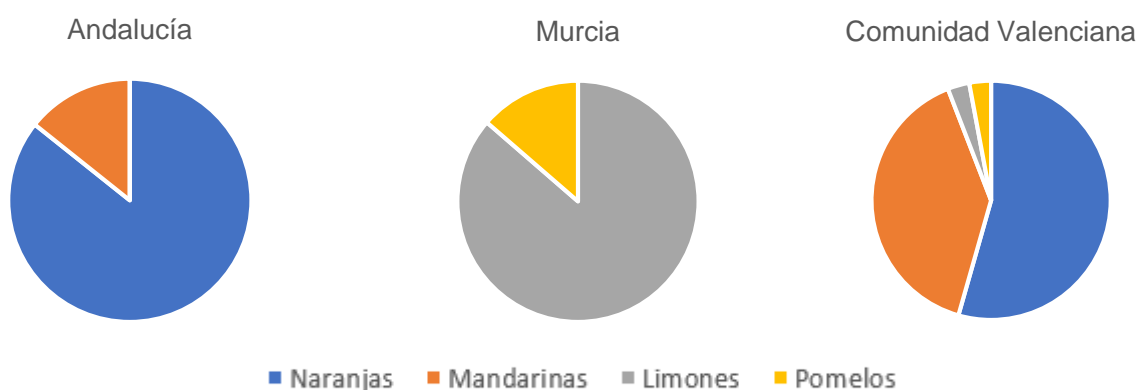


Figura 8. Representación de los tipos de fruta lavados en las centrales muestreadas según Comunidad Autónoma

De acuerdo con la información recogida en el muestreo, el 93,8% de la fruta lavada con el agua muestreada había recibido previamente un tratamiento drencher con fungicidas. La mitad de las muestras procedían de aguas de lavado de fruta que había sido tratada con imazalil + pirimetanil y el 41,6% de fruta tratada con imazalil. Tan solo el agua de seis muestras, un 6,25% del muestreo total, correspondía a fruta que no había sido tratada previamente en drencher. Por otra parte, dos de las muestras de agua, 2,08% del muestreo total, pertenecían a fruta con tratamiento drencher sin fungicidas. La distribución de dichos tratamientos se puede observar en la Figura 9.

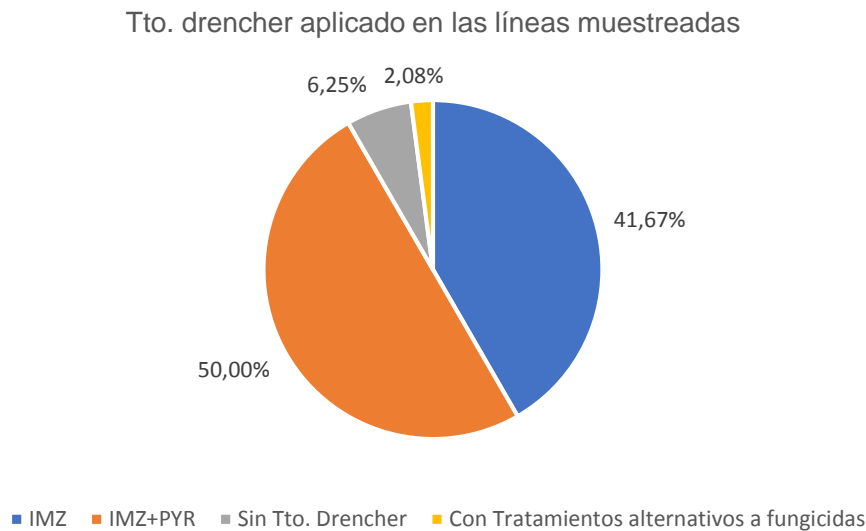


Figura .9. Porcentaje de fruta que fue tratada en drencher con imazalil, con imazalil + pirimetanil, con tratamientos alternativos a los fungicidas de síntesis o que no recibieron un tratamiento postcosecha en drencher previo al lavado.

4.2 Sistema de lavado

En lo referente al sistema de lavado de cítricos, de las 42 centrales citrícolas muestreadas el 84% de las centrales disponía de un sistema de lavado para los frutos cítricos formado por un Sistema Citrocide® ONLINE y un sistema de aclarado. Las dosis aplicadas de Citrocide® oscilaron entre 0,17 y 0,5%, siendo la dosis promedio de todos los datos del 0,4%. En estos casos, el producto detergente, Essasol (Productos Citrosol S.A.), se aplicaba en rangos del 0,3 al 1,7%.

En lo que respecta al agua utilizada en las lavadoras industriales para el lavado de fruta, las medidas del caudal total de agua utilizado (suma del agua aplicada por el Sistema Citrocide® ONLINE más el agua aplicada en las duchas de aclarado con agua de red) muestran resultados que varían de 180 L/h a 4200L/h (Anexo I). El promedio de todas las muestras es de 853L/h con una desviación estándar de +/-625L/h, lo que indica que existe una gran variación en los volúmenes de agua utilizados para lavar la fruta (Figura 10).

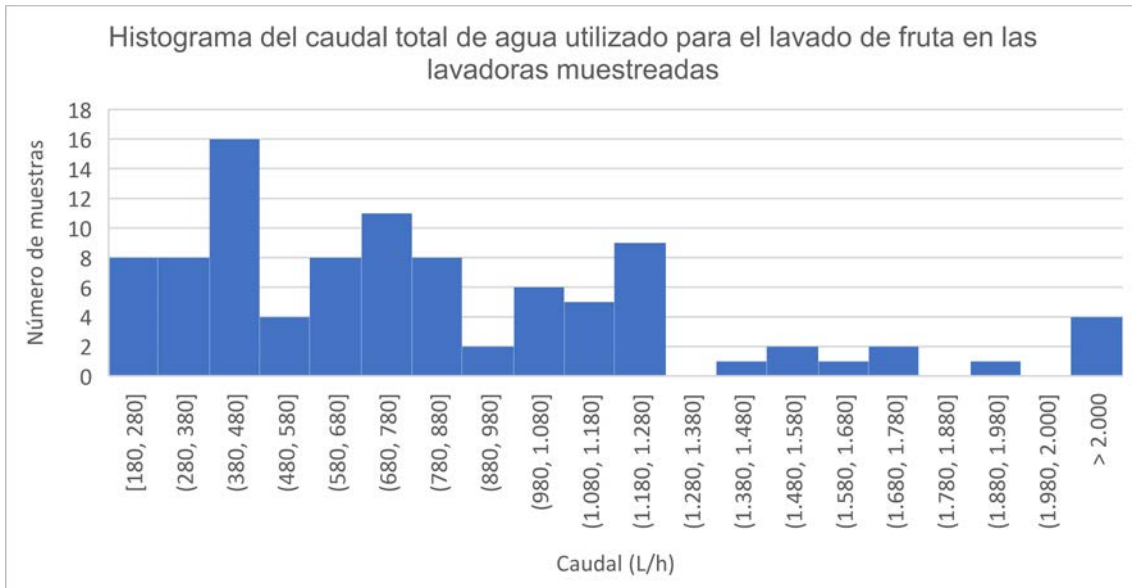


Figura 10. Histograma de distribución de caudales de agua (L/h) utilizados para el lavado de frutos cítricos en las lavadoras muestreadas, sobre un total de 96 muestras provenientes de 42 centrales hortocitrícolas.

Se calculó la relación volumen de agua utilizada (L) por tonelada de fruta lavada que utilizaron todas las lavadoras muestreadas. El promedio es de 74,17 (+/- 56.12) litros de agua por tonelada de fruta lavada. Esta relación fue calculada para determinar si existe alguna pauta de lavado y para el posterior análisis de la relación entre volumen de agua utilizada en el lavado y concentración de imazalil y pirimetanil en esta.

Se encontraron relaciones de agua utilizada desde 9.6L/Tn de fruta hasta 300L/Tn de fruta, lo que indica que existe un rango de variación muy amplio en este parámetro. En la Figura 11 se observa que las muestras no presentan una distribución normal atendiendo a esta relación y presentan una gran dispersión a lo largo de los rangos de distribución. Más del 56% de las muestras se encuentran entre las 7 primeras clases del histograma. Sin embargo, debemos considerar que entre la primera y la séptima clase existe una diferencia 70L/Tn. El resto de las muestras se distribuyen en rangos que van desde los 80 L/Tn (aprox.) hasta más de 250 L/Tn y donde encontramos entre 1 y 4 muestras por clase.

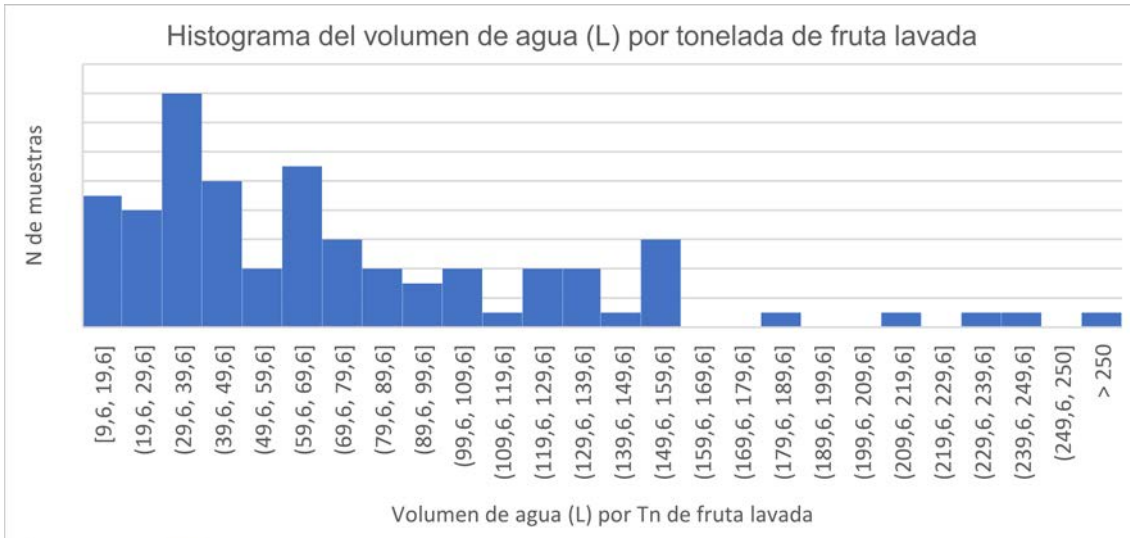


Figura 11. Histograma del volumen de agua (L = litros) utilizado por tonelada (Tn) de frutos cítricos para el lavado de estos en las lavadoras muestreadas.

Al analizar los datos relativos a la cantidad de fruta lavada y los caudales de agua utilizados por comunidad autónoma se obtuvieron los caudales promedio de las lavadoras que se muestran en la Figura 12 a. Se observó que las centrales muestreadas de Murcia lavaron mayor cantidad de fruta a la hora (Tn/h) que las centrales de Andalucía o Valencia, siendo los valores medios registrados en estas dos últimas CCAA similares (Figura 12 b). En Figura 12 c se muestra el gasto de agua por tonelada de fruta y se observa que Andalucía y Murcia presentan un volumen de agua por tonelada de fruta (L/Tn) similar, mientras que la Comunidad Valenciana gasta más del doble de agua para lavar una tonelada de fruta.

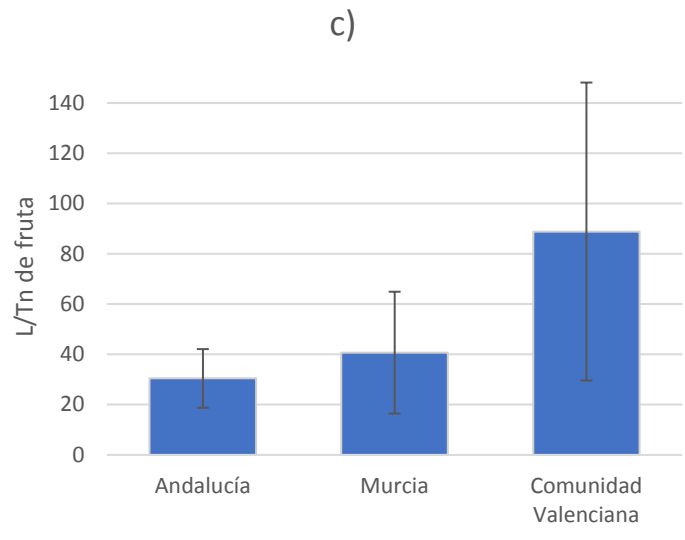
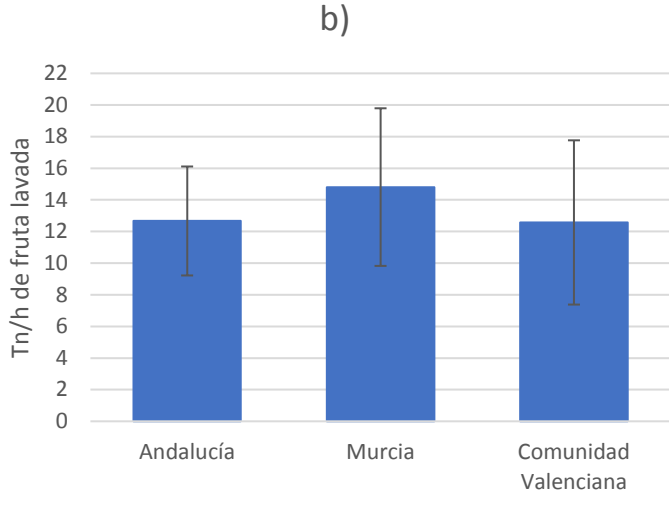
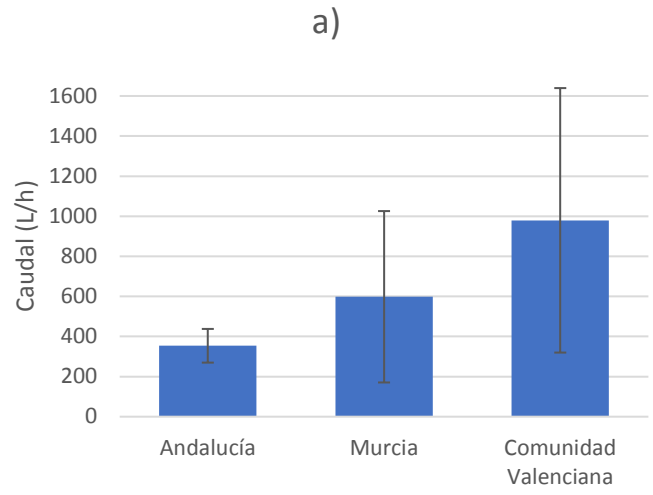


Figura 12. a) Caudal medio (L/h) utilizado en las lavadoras muestreadas mostrado por CCAA y su desviación estándar. b) Cantidad media de fruta lavada (Tn/h) en las centrales muestreadas mostrado por CCAA y su desviación estándar. c) Volumen medio (L) de agua usados por Tn de fruta lavada mostrado por CCAA y su desviación estándar.

Como se puede observar, la desviación estándar demuestra una gran variedad en los datos recogidos. Por lo tanto, aunque sí se aprecia diferencia en el agua utilizada por tonelada de fruta lavada en cada CCAA, se observa que el patrón de lavado no es claro. Por ello, se realiza una distribución de esta relación por CCAA para observarla en detalle. (Figura 13)

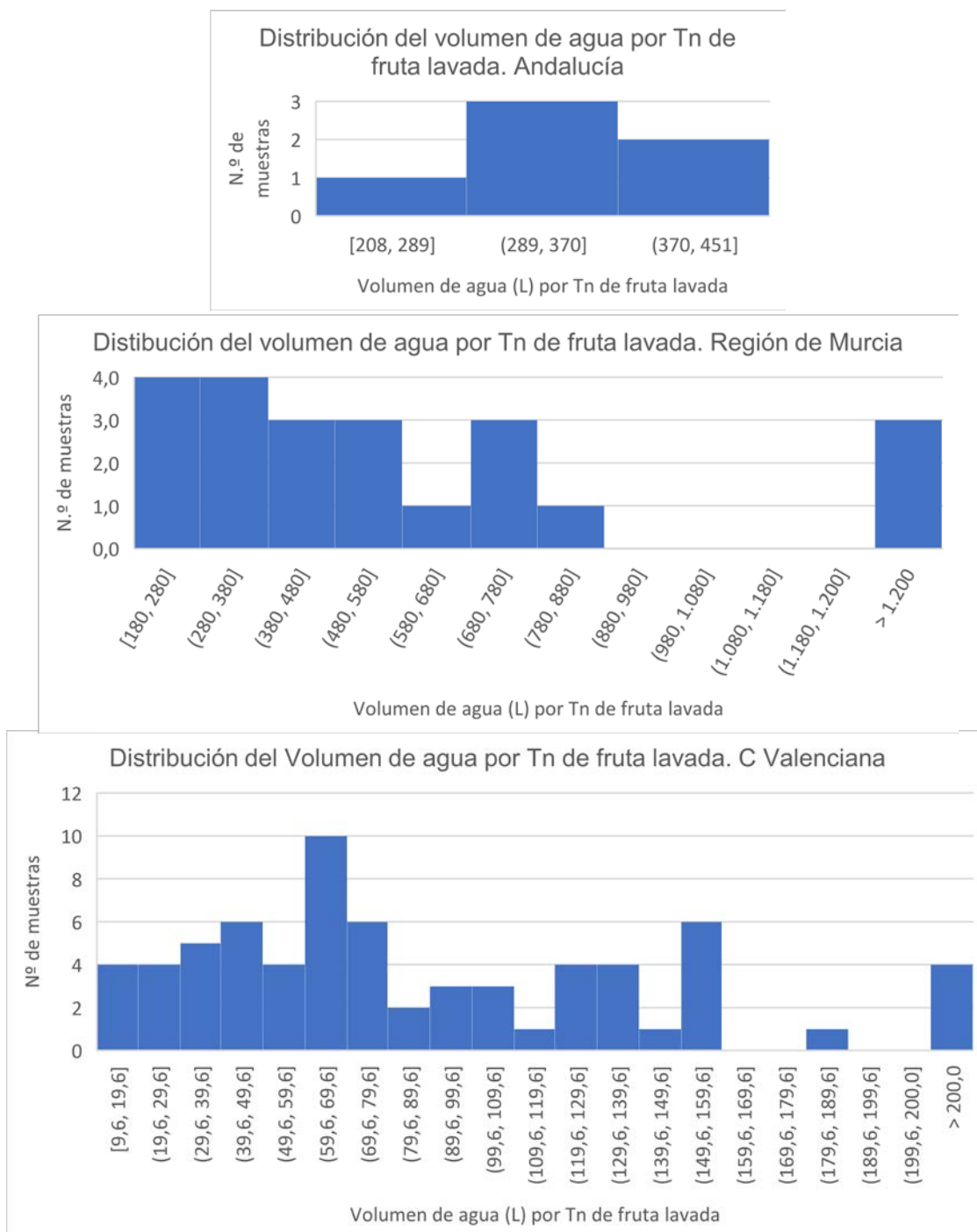


Figura 13. Distribución del volumen de agua utilizada (L) por tonelada (Tn) de fruta lavada en cada CCAA

Se analizó la distribución de los volúmenes de agua utilizados por tonelada de fruta lavada (L/Tn) correspondientes a cada Comunidad Autónoma (Figura 13). En el caso de

Andalucía, se observa que en el 50% de las muestras analizadas se utilizaba un volumen entre 289 y 370L/Tn con una distribución que podría considerarse normal. Sin embargo, el número de muestras tomadas en esta comunidad autónoma fue demasiado bajo (6 muestras) para sacar ningún tipo de conclusión representativa sobre ello. Por otra parte, en los casos analizados de las muestras provenientes de la Región de Murcia y la Comunidad Valenciana se observa que existe una gran variabilidad en los volúmenes de agua empleados para lavar por tonelada de fruta que no se corresponden en ninguno de los dos casos a una distribución de tipo normal. En la Región de Murcia, en más del 50% de los casos se utiliza un volumen de entre 180 y 580L/Tn. Sin embargo, este rango es muy amplio para interpretarlo como pauta de lavado, ya que en el máximo del rango se triplica la cantidad de agua aplicada por tonelada de fruta del mínimo. En la Comunidad Valenciana la distribución es, incluso, más variable.

En función de estos resultados, podemos decir que se observa que no existen pautas acerca del volumen de agua a usar por tonelada de fruta. Introducir unas pautas de referencia sería recomendable para la optimización del uso del agua y para obtener un proceso con resultados más homogéneos.

4.3 Parámetros analizados en el laboratorio

A continuación, se muestra la caracterización promedio para cada parámetro del agua de vertido de lavadoras industriales realizada con todas las muestras recogidas, así como el porcentaje de muestras que cumplen o incumplen los límites de vertido (Tabla 4).

Tabla 4. Valores promedio y desviaciones standard de los parámetros analizados sobre el total de muestras recogidas, y porcentaje de cumplimiento o incumplimiento de los valores límite de vertido (Concentración máxima instantánea) según la EPSAR, al alcantarillado público para cada parámetro. n/a = no aplica.

<i>Parámetro</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>	<i>% muestras cumplen</i>	<i>% muestras incumplen</i>
<i>pH</i>	7,09	0,72	96,9	3,1
<i>DQO (mgO₂/L)</i>	968,29	645,30	81,3	18,8
<i>Turbidez (NTU)</i>	976,16	1012,37	n/a	n/a
<i>Sólidos en suspensión (mg/L)</i>	493,17	469,23	83,3	16,7
<i>Conductividad (μS/cm)</i>	1035,51	458,36	97,9	0,0
<i>IMZ (ppm)</i>	3,27	4,21	21,9	78,1
<i>PYR (ppm)</i>	2,05	3,72	60,4	39,6
<i>Pesticidas (ppm) *</i>	5,33	6,94	14,6	85,4
<i>Bacterias (UFC/mL)</i>	6966840	19291532	n/a	n/a

Hongos (UFC/mL)	3753,63	8381,35	n/a	n/a
Levaduras (UFC/mL)	71054,69	198836,98	n/a	n/a

*Como suma de las concentraciones de IMZ y PYR

Tabla 5. Valores promedio y desviación standard de los parámetros analizados en las muestras por Comunidad Autónoma y porcentaje de cumplimiento o incumplimiento de los valores límite de vertido (*Concentración máxima instantánea*) al alcantarillado público para estos en función de los límites de vertido establecidos por la EPSAR C. Valenciana. n/a = no aplica

Andalucía				
Parámetro	Promedio	Desviación estándar	% muestras cumplen	% muestras incumplen
pH	6,40	0,50	100,0	0,0
DQO (mgO₂/L)	497,67	264,36	100,0	0,0
Turbidez (NTU)	298,82	261,25	n/a	n/a
Sólidos en suspensión (mg/L)	325,67	209,27	100,0	0,0
Conductividad (μS/cm)	399,17	93,66	100,0	0,0
IMZ (ppm)	9,31	8,36	0,0	100,0
PYR (ppm)	5,11	4,23	33,3	66,7
Pesticidas (ppm) *	14,42	12,45	0,0	100,0
Bacterias (UFC/mL)	407766,33	649070,32	n/a	n/a
Hongos (UFC/mL)	279,33	418,18	n/a	n/a
Levaduras (UFC/mL)	16413,33	15622,86	n/a	n/a
Región de Murcia				
Parámetro	Promedio	Desviación estándar	% muestras cumplen	% muestras incumplen
pH	6,65	0,61	90,9	9,1
DQO (mgO₂/L)	1486,36	913,19	54,5	45,5
Turbidez (NTU)	1277,00	899,51	n/a	n/a
Sólidos en suspensión (mg/L)	712,68	479,70	68,2	31,8
Conductividad (μS/cm)	1120,57	283,64	95,5	0,0
IMZ (ppm)	5,13	5,09	13,6	86,4

PYR (ppm)	3,63	5,55	54,5	45,5
Pesticidas (ppm) *	8,78	9,32	0,0	100,0
Bacterias (UFC/mL)	15430363,64	24334928,59	n/a	n/a
Hongos (UFC/mL)	7570,91	13093,91	n/a	n/a
Levaduras (UFC/mL)	151729,55	165773,03	n/a	n/a

Comunidad Valenciana

Parámetro	Promedio	Desviación estándar	% muestras cumplen	% muestras incumplen
pH	7,29	0,67	98,5	1,5
DQO (mgO₂/L)	842,21	446,93	88,2	11,8
Turbidez (NTU)	938,60	1059,37	n/a	n/a
Sólidos en suspensión (mg/L)	436,94	463,96	86,8	13,2
Conductividad (μS/cm)	1065,39	480,26	98,5	0,0
IMZ (ppm)	2,14	2,46	26,5	73,5
PYR (ppm)	1,27	2,51	64,7	35,3
Pesticidas (ppm) *	3,41	3,79	20,6	79,4
Bacterias (UFC/mL)	4807383,07	17605255,24	n/a	n/a
Hongos (UFC/mL)	2825,18	6253,98	n/a	n/a
Levaduras (UFC/mL)	49870,48	211076,95	n/a	n/a

*Como suma de las concentraciones de IMZ y PYR

De un total de 96 muestras analizadas, únicamente 11 cumplían con todos los límites de concentración instantánea diaria máxima descritas en la Tabla 3. El resto de las muestras superaban el límite para uno o más de los parámetros establecidos según la EPSAR (Tabla 4). La conductividad de vertido es el único parámetro que se cumplió al 100%. Con sólo tres muestras fuera del rango establecido, el pH fue el segundo parámetro en presentar menos incidencias. Los parámetros de Sólidos en Suspensión y DQO presentaron valores fuera de los límites marcados en el 16,7% y 18,8% de las muestras respectivamente. El parámetro más problemático a la hora del cumplimiento de la concentración máxima de vertido fue la concentración de pesticidas (imazalil y pirimetanil) que se discute más adelante.

Las desviaciones estándar obtenidas demuestran un vertido que no es homogéneo en cuanto a los parámetros analizados. Esto es debido a que parámetros como la DQO, los Sólidos en Suspensión o la carga microbiológica dependen en gran medida del estado de la fruta cuando llega al almacén o de las prácticas realizadas en el mismo. Si la fruta llega muy sucia de campo, el agua de utilizada en la lavadora presentará valores

más altos de Sólidos en Suspensión y de carga microbiológica. Si en una central se usa mucho jabón en el lavado, esto provocará una conductividad mayor. Que la conductividad haya estado por debajo de los valores límite en el 100% de las muestras puede ser debido, entre otros factores, a la automatización de la dosificación de jabón gracias al sistema Citrocide® ONLINE presente en el 84% de las centrales muestreadas.

El pH es el parámetro que menos variabilidad presenta en las muestras analizadas. Esto es debido a que se trata de un vertido con una composición mayoritaria de agua. Existen 3 casos en los que el pH se encontraba por debajo de 5,5. Esto puede ser debido a la composición de la suciedad de la corteza de los frutos que se estaban lavando en el momento de toma de la muestra.

En cuanto a los parámetros microbiológicos de las muestras, aunque estos no sean un parámetro crítico establecido por la EPSAR, se determinaron para poder analizar la viabilidad de un potencial reciclado de esta agua para otros usos. En estos parámetros también se observaron resultados muy heterogéneos. En los 3 grupos analizados, bacterias, hongos y levaduras, se observaron rangos de variación de incluso 2 o más LOG en las ufc/mL (Anexo I). Esta heterogeneidad también se vio reflejada en la desviación estándar calculada para cada caso (Tabla 4). En parte, el origen de esta variabilidad radica en que esta está influenciada por diversos factores como: el origen de la fruta, las prácticas culturales y las prácticas de higiene. Por otra parte, como se ha visto en el apartado 4.2, existe una gran variabilidad en los sistemas de lavado, tanto en lo referente al caudal utilizado como en la cantidad de agua que se utiliza para lavar por tonelada de fruta (L/Tn).

Presuponiendo una relación lineal, se calculó el coeficiente de relación entre el volumen de agua gastado por tonelada de fruta lavada y los parámetros microbiológicos analizados (Figura 14). El resultado fue una correlación no significativa, aunque se aprecie una tendencia a la disminución de ufc/mL presentes a mayor volumen de agua por tonelada de fruta lavada. Se probaron ajustes logarítmicos y polinómicos que tampoco dieron relaciones significativas. Se concluye que la variabilidad en el agua utilizada por tonelada de fruta lavada no es tan determinante como las condiciones de la fruta a la entrada de la central y las prácticas culturales e higiénicas.

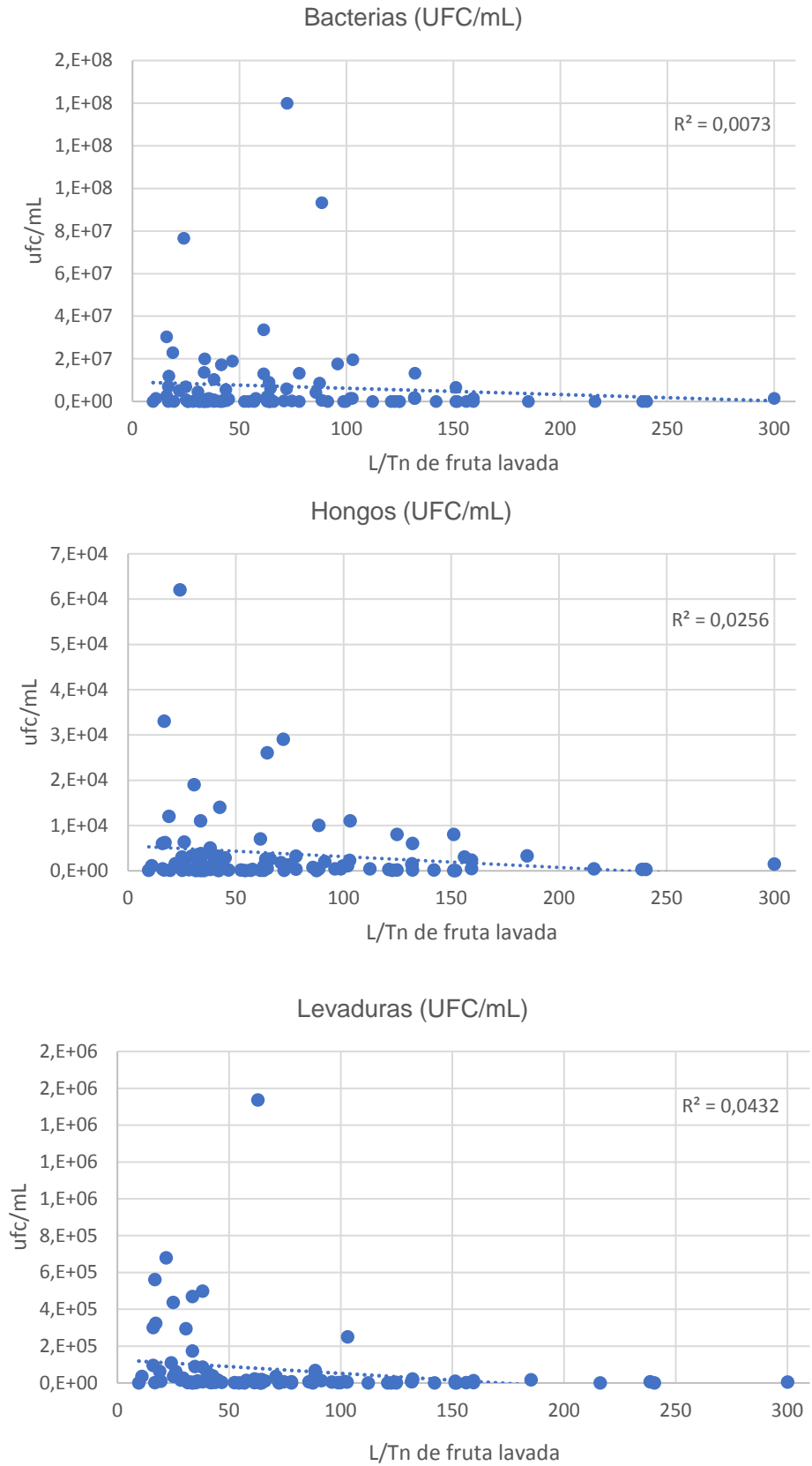


Figura 14. Representación de la relación entre ufc/mL presentes en las muestras y volumen de agua por tonelada de fruta lavada utilizado en ellas.

En lo referente a fungicidas presentes en el agua, la concentración máxima puntual para pesticidas establecida por la EPSAR (0,50mg/L) es el límite de mayor incumplimiento, con un 85,4% de las muestras incumpliendo el límite en la suma de concentraciones de imazalil y pirimetanil. Considerando cada fungicida por separado, para las concentraciones analizadas de imazalil, el 78,1% incumplen dicho límite (Tabla 4). Las concentraciones de pirimetanil incumplieron el límite en el 39,6% de las muestras analizadas.

En la Figura 15 se observa que los valores de incumplimiento superan significativamente los de los límites establecidos en más de la mitad de las muestras analizadas. Por lo tanto, la concentración de imazalil y pirimetanil hallada en las muestras indica que el vertido de aguas residuales de lavadoras industriales presenta una problemática ambiental.

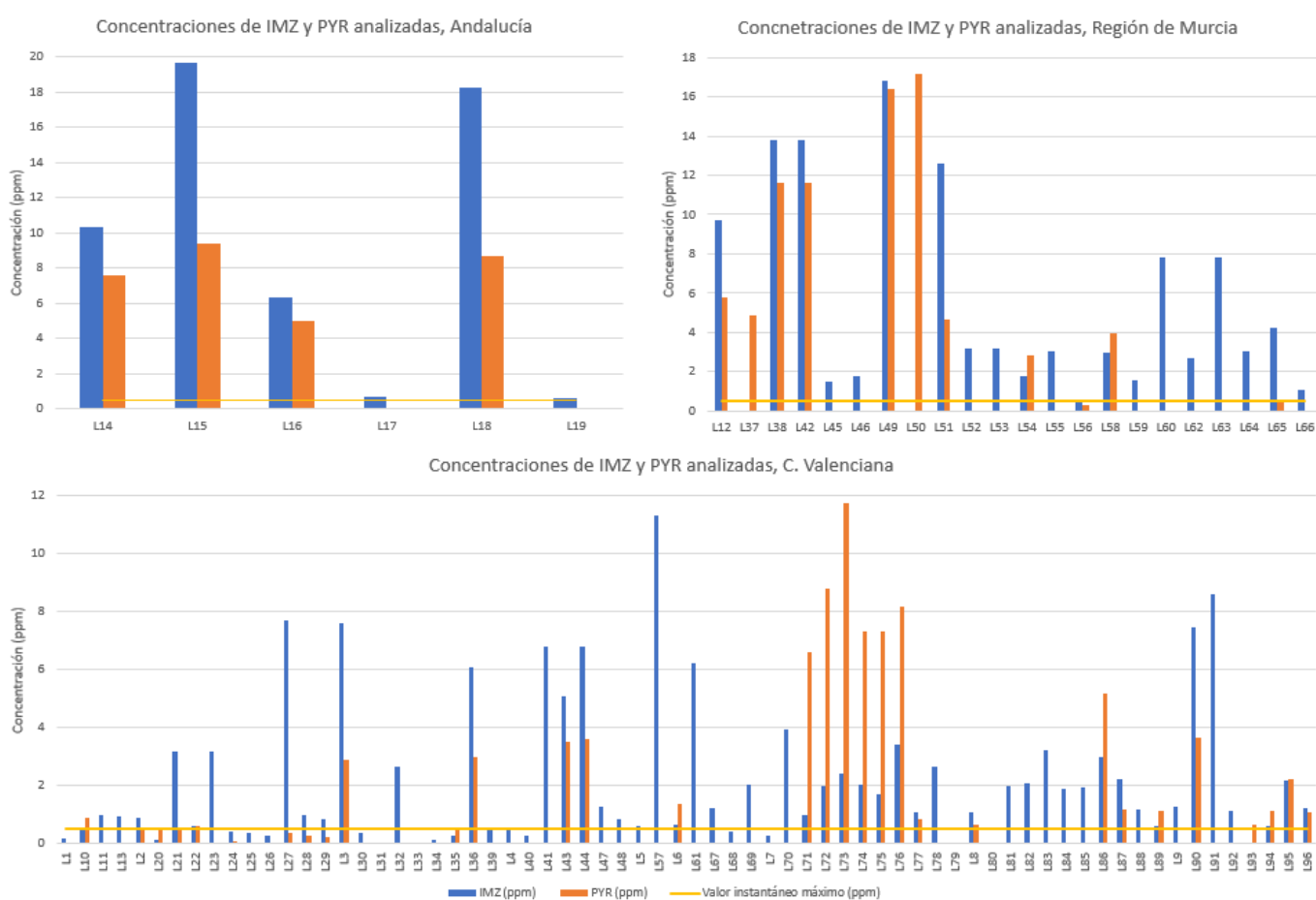


Figura 15. Representación de las concentraciones de IMZ y PYR en las muestras analizadas, según CCAA, con el valor instantáneo máximo determinado por la EPSAR de referencia

Al analizar los datos separados por Comunidades Autónomas, las muestras de Murcia son las que más incumplimientos presentan. En Andalucía se incumple el límite de vertido para imazalil en todas las muestras, aunque se considera necesario la recogida de más muestras para poder dotarlas de representatividad, ya que seis es un número muy reducido y con más se hubiera podido observar otros resultados. No obstante, no se ha podido recoger más muestras de Andalucía por limitaciones logísticas en cuanto a cumplimiento del tiempo que pasa entre la toma de muestra y el análisis de la misma..

Dispersión de las concentraciones de IMZ y PYR según L/Tn de fruta lavada

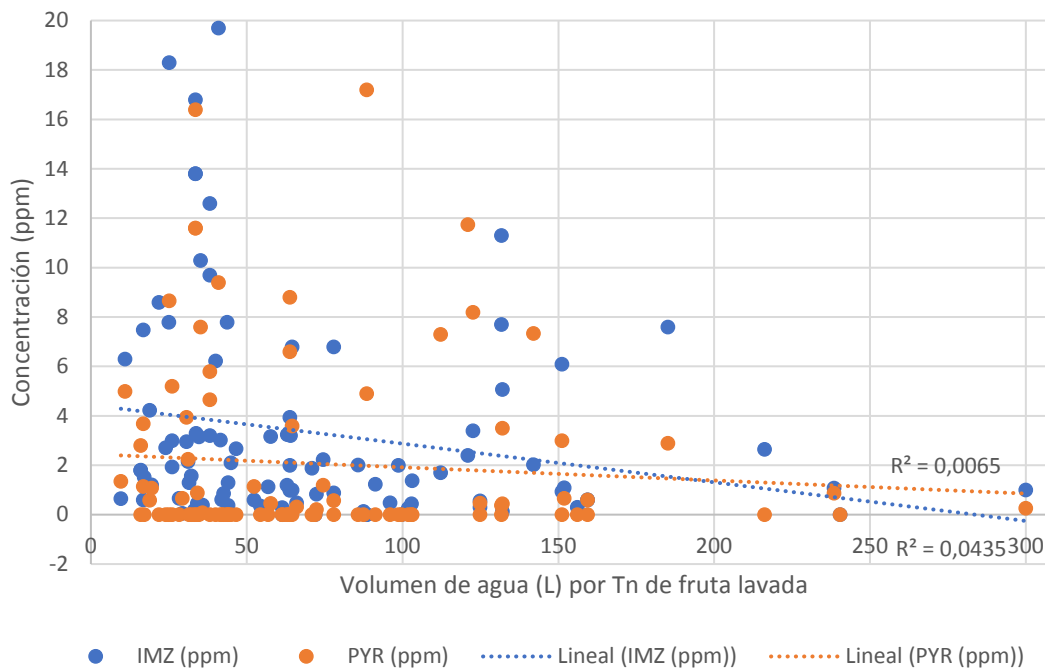


Figura 16. Representación de la relación entre concentración de imazalil y pirimetanil hallada en las muestras y volumen de agua utilizado por tonelada de fruta lavada en ellas

El gasto de agua por tonelada de fruta a lavar y la concentración de imazalil y/o pirimetanil no presenta claramente una correlación significativa (Figura 16). No obstante, en la comunidad que mayor volumen de agua gasta por tonelada de fruta lavada (C. Valenciana) se observa un descenso de los incumplimientos de los niveles máximos de vertido establecidos (Tabla 5), así como de muestras que se alejan más del límite de vertido (Figura 15).

Se puede pensar que, si el volumen de agua utilizada por tonelada de fruta lavada en la C. Valenciana fuera menor, las concentraciones de imazalil y pirimetanil en su vertido serían mayores. Por ello se considera necesario futuros análisis con un mayor número de muestras dirigidos a estudiar estadísticamente si existe esta correlación y cómo sería. El agua potable es un bien escaso. Gastar mayor volumen para disminuir la concentración de fungicidas presente sería ilegal, pues no se pueden diluir los residuos peligrosos para su gestión (Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados).

Por otra parte, podría existir un efecto dilución involuntario en un punto posterior a la toma de muestra realizada, pues al verter las aguas utilizadas en las lavadoras cítricas al alcantarillado público este vertido se mezcla con las demás aguas residuales de las centrales. Esto puede ocasionar que, si se analizan los incumplimientos en medidas puntuales tomadas por los organismos competentes en las arquetas de toma de muestra correspondientes, sean menores.

Tabla 6. Porcentaje de muestras que presentaron imazalil o pirimetanil en el agua de vertido de la lavadora y su relación con el/los fungicidas utilizados en drencher.

<i>Drencher</i>	<i>Nro. deMuestras</i>	<i>Muestras con fungicida presente en el agua de vertido de la lavadora</i>	
		<i>IMZ</i>	<i>PYR</i>
<i>IMZ</i>	39	100%	25,64%
<i>IMZ+PYR</i>	49	95,92%	71,43%
<i>Sin fungicidas</i>	8	100%	25,00%

Si se analiza la presencia de imazalil o pirimetanil en las aguas de vertido analizadas y su relación con el tratamiento drencher aplicado previo al lavado, se obtienen los resultados expuestos en la Tabla 6. En todos los casos en los que se aplicó un tratamiento fungicida en drencher a base solo de imazalil, se detectó este fungicida posteriormente en el agua de lavado. Cuando se aplicó en mezcla con el pirimetanil, se detectó imazalil en el 95,92% de las muestras de lavado posterior. En el caso del pirimetanil, se detectó este fungicida en el 71,43% de las muestras de agua de lavado de fruta que había recibido tratamiento drencher con imazalil + pirimetanil, pero también en el 25,64% de muestras que provenían de fruta tratada en drencher solo con imazalil. Por otra parte, también se detectó imazalil en el 100% y pirimetanil en el 25% de las muestras de agua de vertido proveniente del lavado de fruta que no había recibido tratamiento fungicida anterior en drencher. Estos datos deben ser tenidos en cuenta, pues muestran que, aunque no se utilicen estos fungicidas en drencher, pueden aparecer en las aguas de lavado de los cítricos. Esto puede ser debido a la contaminación de las líneas por prácticas incorrectas (como no lavar debidamente la línea al cambiar el tratamiento drencher que se va a aplicar) o por contaminación de los cajones de campo, por ejemplo. Unas mayores medidas para evitar contaminaciones son necesarias en las centrales citrícolas. Por otra parte, los fungicidas pueden quedar incrustados en ciertas partes poco accesibles de las líneas hasta su degradación, como, por ejemplo, en la tubería de salida de las lavadoras.

Atendiendo a los resultados del análisis de todas las muestras, se puede concluir que el agua de vertido de lavadoras industriales de cítricos en centrales citrícolas de la cuenca mediterránea española es un residuo líquido que incumple las normas de vertido al alcantarillado público establecidas por la EPSAR. Por lo tanto, su gestión actual no es adecuada y puede estar generando problemas en las EDAR de destino, así como en los medios acuáticos inmediatos a estas. Además, es un vertido muy variable, por lo que se recomienda el realizar estudios de mayor envergadura para hallar una caracterización más robusta.

5. Líneas futuras

Los resultados de este estudio muestran la importancia que cobra gestionar las aguas residuales procedentes de las lavadoras de fruta de centrales cítricas.

Diversos grupos de investigación han estudiado la biorremediación mediante humedales diseñados para esta causa (Lv, T. et al, 2016). Esta solución podría servir de medio correctivo para que la carga de fungicidas no llegue con la misma concentración a las EDAR y a los medios acuáticos de valor ambiental, aunque cabe recordar que las medidas deberían priorizar anular la fuente de contaminación a paliar la carga contaminante una vez producida. Además, según estos estudios, la eficacia de estos humedales varía por factores externos, como la temperatura ambiental.

Estudios pasados e innovaciones tecnológicas presentes en el mercado actualmente sugieren la fotooxidación, la ozonización avanzada o la oxidación por reacción de Fenton como soluciones a los restos de fungicidas en las aguas de vertido (Errami, M et al, 2012; Dunia E. S. et al, 2013; Loveira, L. E. et al, 2019). La degradación mediante fotooxidación o la ozonización es lo que, a priori, más asequible parece para la industria cítrica, ya que no depende de una etapa de tratamiento biológico, aunque no asegura la eliminación de productos peligrosos, ya que estos procesos lo que hacen es oxidar la molécula original a moléculas más simples, generando metabolitos derivados de los que se desconoce en la gran mayoría de los casos su potencial toxicidad o impacto medioambiental (Hazime R. et al, 2012; Dunia E. S. et al, 2013). Algunos de estos metabolitos han sido estudiados y poseen una toxicidad similar a la sustancia original, pero el número de metabolitos que se pueden generar es tan amplio que sería muy difícil poder estudiarlos a todos.

Hoy en día, existen alternativas para el tratamiento de aguas provenientes de la industria hortofrutícola. Realizando una búsqueda en Internet, se han podido encontrar algunos ejemplos, como el proyecto “ECO3Wash” que está desarrollando un sistema para el reciclado de aguas en la industria hortofrutícola mediante oxidación avanzada por ozonización y radiación UV, que se halla aún en fase de desarrollo y una patente (N.º Publicación 2 412 011). Todas ellas se basan en la ozonización como etapa de degradación de fungicidas. También se encontró la patente (N.º de publicación 2 628 029) en la que se hace referencia a etapas de ultrafiltración por discos de membrana en la que la reutilización del agua no es posible cada vez que se saturan los filtros o se limpian.

A diferencia de las alternativas anteriores, Productos Citrosol S.A. trabaja en una solución tecnológica en la que la oxidación o la fotooxidación avanzada no sean la etapa determinante para “eliminar” los fungicidas del agua de vertido. Esta alternativa pretende retener los fungicidas y lograr así un vertido libre de ellos y de cualquier otro metabolito derivado de su oxidación. El sistema que está desarrollando Productos Citrosol S.A. se encuentra ya en una etapa muy avanzada de validación industrial, con un prototipo instalado en una central hortocítrica. Este prototipo ha permitido ya validar el proceso de tratamiento del agua de lavadoras de cítricos para su reciclado y reutilización en la misma lavadora. El proceso consta de cinco etapas básicas, entre las que se incluye la decantación, retención de fungicidas y la desinfección del agua para su posterior reciclado. Este sistema permitirá ahorrar agua a la vez que eliminará el problema que

supone el vertido de fungicidas, reduciendo significativamente el impacto ambiental del proceso de lavado. En los resultados de las pruebas piloto realizadas hasta ahora con el prototipo industrial, se ha conseguido, además, la disminución de los valores de otros parámetros hasta obtener valores adecuados para conseguir el objetivo de la reutilización del agua (Figura 17)

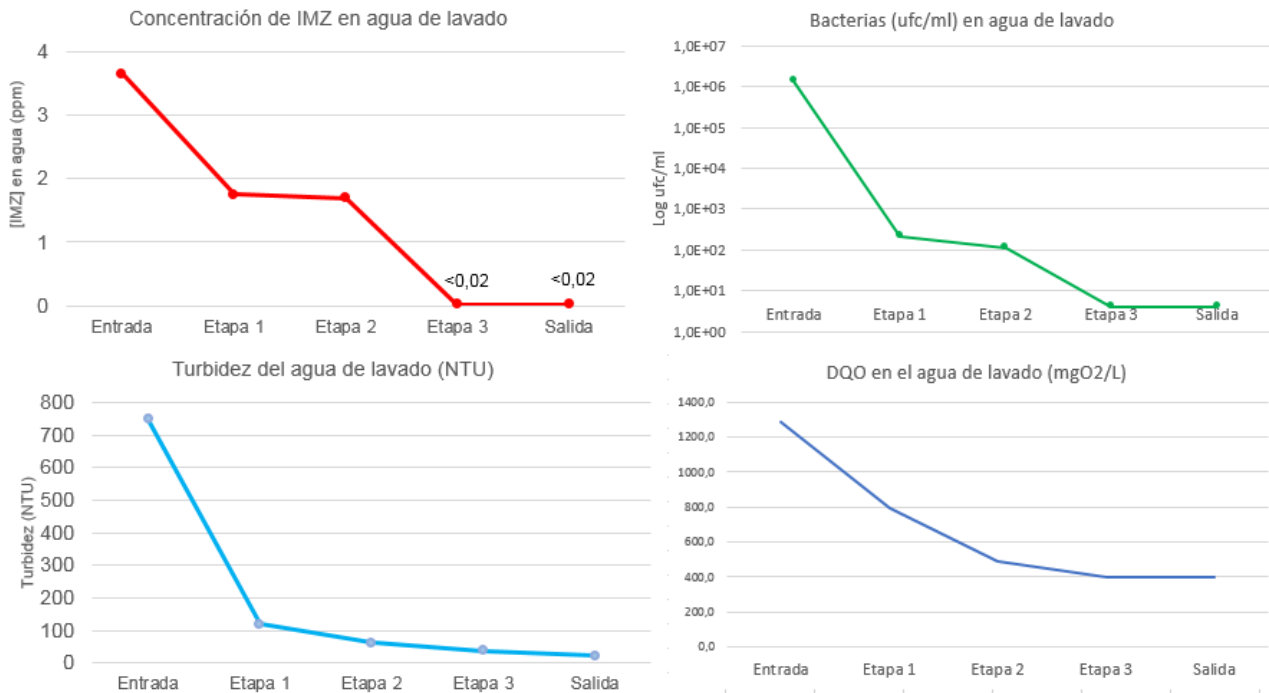


Figura 17. Representación del valor de los parámetros en las diferentes etapas del prototipo de lavadora industrial de Productos Citrosol S.A. para: Concentración de imazalil, bacterias, turbidez y DQO

6. Conclusiones

En función de los resultados obtenidos en este estudio, se concluye que:

- El 88,5% de las muestras analizadas incumplen alguno de los límites de vertido establecidos por la EPSAR. El 85,4% incumplieron la concentración instantánea máxima establecida por la EPSAR para pesticidas con las concentraciones de imazalil y pirimetanil determinadas. Por ello, se considera necesaria una solución tecnológica que elimine los fungicidas del vertido de aguas residuales de lavadoras cítricas.
- No se encontró una correlación clara y significativa entre las variables referentes al sistema de lavado, como son Tn de fruta lavada por hora, litros de agua utilizados por hora o litros de agua por tonelada de fruta, y la concentración de los fungicidas IMZ y PYR en el vertido de las aguas provenientes de la lavadora.
- Además de los parámetros fisicoquímicos analizados, los parámetros microbiológicos muestran un agua residual con una carga microbiológica significativa que tendría que tratarse si se quisiera reutilizar el agua. Un estudio de presencia de *E.coli* sería aconsejable para estudiar esta posibilidad.
- No existen pautas claras respecto a los caudales utilizados en las lavadoras para lavar la fruta. Unas pautas de lavado serían aconsejables con el fin de optimizar el recurso agua potable y realizar un proceso de lavado lo más estandarizado y homogéneo posible. Las lavadoras consumen un caudal elevado de agua potable que, podría reutilizarse con las soluciones tecnológicas adecuadas que depuren el agua y le otorguen la calidad de la misma agua de entrada.
- Las buenas prácticas en el lavado no son suficientes para evitar el vertido de aguas que supere alguno de los límites de vertido establecidos por la EPSAR. Las causas por las que se superan los valores límite de alguno de los parámetros analizados son, en muchas ocasiones, difíciles de determinar y de controlar, por lo que resulta difícil la prevención para conseguir un vertido que no incumpla los límites citados. El agua residual procedente de las lavadoras de cítricos en centrales hortocítricas es un vertido peligroso que requiere una correcta gestión ambiental. Se considera necesario desarrollar una solución tecnológica para el tratamiento de este vertido en las centrales cítricas, dado la dificultad de establecer buenas prácticas efectivas para evitar el incumplimiento de los valores máximos de vertido para los parámetros analizados.
- Estudios similares en sectores agroindustriales diferentes al cítrico serían aconsejables para determinar la dimensión de esta problemática y encontrar soluciones adecuadas a cada caso.

7. Referencias

- Ainia. *Desarrollo de un sistema innovador para la reutilización del agua de lavado de cítricos*. <<https://www.ainia.es/proyectos-idi/development-of-an-innovative-system-for-the-reuse-of-citrus-washing-water>> [Consulta: 10 de octubre de 2019]
- Araújo, C. V., Shinn, C., Müller, R., Moreira-Santos, M., Espíndola, E. L., & Ribeiro, R. (2015). The Ecotoxicity of Pyrimethanil for Aquatic Biota in. *Toxicity and Hazard of Agrochemicals*, 127-41.
- Arinze, A. E. (2005). Plant pathology and post-harvest food loss. *An Inaugural Lecture Series*, 43, 29-72.
- Bandow, C., Ng, E. L., Schmelz, R. M., Sousa, J. P., & Römbke, J. (2016). A TME study with the fungicide pyrimethanil combined with different moisture regimes: effects on enchytraeids. *Ecotoxicology*, 25(1), 213-224.
- Beccali, M., Cellura, M., Iudicello, M., & Mistretta, M. (2009). Resource consumption and environmental impacts of the agrofood sector: life cycle assessment of Italian citrus-based products. *Environmental management*, 43(4), 707-724.
- Berk, Z. (2016). *Citrus fruit processing*. Academic Press.
- Colombo-Corbi, V., Gorni, G. R., Sanzovo-Falcoski, T., Costa, P. I., & Corbi, J. J. (2017). Genetic diversity loss in *Chironomus sancticarloi* (Diptera: Chironomidae) exposed to pyrimethanil fungicide: An analysis using RAPD technique. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(10), 399.
- Consejería de Medio Ambiente, Agricultura y Agua. Decreto N.º 16/1999, de 22 de abril, sobre Vertidos de Aguas Residuales Industriales al Alcantarillado. *Boletín Oficial de la Región de Murcia*, 29 de abril de 1999, num 97, 5459-5464.
- Dunia E. S., Doña-Rodríguez, J. M., Araña, J., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O., Pérez-Peña, J., & Silva, A. M. (2013). Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: comparison between commercial and lab-made photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138, 391-400.
- Eckert, J. W. (1978). Post-harvest diseases of citrus fruits. *Outlook on agriculture*, 9(5), 225-232.
- Environmental Protection Agency, United States. *Pesticides: Registration Review. Fluidoxonil*. <https://archive.epa.gov/oppsrrd1/registration_review/web/html/index-134.html> [Consulta: 10 de noviembre de 2019]
- EPSAR, Modelo de Ordenanza de vertidos a la Red Municipal de Alcantarillado <<http://www.epsar.gva.es/sanejament/docs/117.pdf>> [Consulta: 25 de mayo de 2019]
- Errami, M., Salghi, R., Zarrouk, A., Assouag, M., Zarrok, H., Benali, O., ... & Al-Deyab, S. S. (2012). Electrochemical degradation of imazalil and pyrimethanil by anodic oxidation on boron-doped diamond. *J Chem Pharm Res*, 4(7), 3518.
- Escribano Romero, F. (2019) "Aspectos generales sobre la contaminación industrial de las aguas. Especial hincapié actividad cítrica". *Jornada de Aguas potables y reutilización de La Safor*. Disponible en <<https://controlvi.com/ponencias-jornadas-la-safor/>> [Consulta: 29 de octubre de 2019]
- European Commission. EU pesticides database <<https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>> [Consulta: 29 de julio de 2019]

Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT <<http://www.fao.org/faostat/en/#home>> [Consulta: 4 de julio de 2019]

Fepex. *Exportación / Importación española de frutas y hortalizas, datos del sector, 2018.* <<https://www.fepex.es/datos-del-sector/exportacion-importacion-esp%C3%B1ola-frutas-hortalizas>> [Consulta: 18 de julio de 2019]

Fonseca, E., Renau-Pruñonosa, A., Ibáñez, M., Gracia-Lor, E., Estrela, T., Jiménez, S., ... & Morell, I. (2019). Investigation of pesticides and their transformation products in the Júcar River Hydrographical Basin (Spain) by wide-scope high-resolution mass spectrometry screening. *Environmental Research*, 108570.

Gehmann, K., Nyfeler, R., Leadbeater, A.J., Nevill, D.J., & Sozzi, D. (1990). CGA 173506: a new phenylpyrrole fungicide for broad-spectrum disease control. *In Brighton Crop Protection Conference, Pests and Diseases-1990. Vol. 2* (pp 399-406). British Crop Protection Council.

GIUDICE, A., Mbohwa, C., Clasadonte, M. T., & Ingraio, C. (2013). Environmental assessment of the citrus fruit production in Sicily using LCA. *Italian Journal of Food Science*, 25(2).

Hazime, R., Ferronato, C., Fine, L., Salvador, A., Jaber, F., & Chovelon, J. M. (2012). Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO₂ and influence of alcohols on the degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 90-99.

Holmes, G. J., & Eckert, J. W. (1999). Sensitivity of *Penicillium digitatum* and *P. italicum* to postharvest citrus fungicides in California. *Phytopathology*, 89(9), 716-721.

Ismail, M., & Zhang, J. (2004). Post-harvest citrus diseases and their control. *Outlooks on Pest Management*, 15(1), 29.

Karas, P. A., Perruchon, C., Karanasios, E., Papadopoulou, E. S., Manthou, E., Sitra, S., ... & Karpouzas, D. G. (2016). Integrated biodepuration of pesticide-contaminated wastewaters from the fruit-packaging industry using biobeds: Bioaugmentation, risk assessment and optimized management. *Journal of hazardous materials*, 320, 635-644.

Kellerman, M., Liebenberg, E., Njombolwana, N., Erasmus, A., & Fourie, P. H. (2018). Postharvest dip, drench and wax coating application of pyrimethanil on citrus fruit: Residue loading and green mould control. *Crop protection*, 103, 115-129.

Loveira, E. L., Fantoni, S., Espinosa, M., Babay, P., Curutchet, G., & Candal, R. (2019). Increased biodegradability of the fungicide imazalil after photo-Fenton treatment in solar pilot plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 103023.

Lv, T., Carvalho, P. N., Casas, M. E., Bollmann, U. E., Arias, C. A., Brix, H., & Bester, K. (2017). Enantioselective uptake, translocation and degradation of the chiral pesticides tebuconazole and imazalil by *Phragmites australis*. *Environmental pollution*, 229, 362-370.

Lv, T., Zhang, Y., Carvalho, P. N., Zhang, L., Button, M., Arias, C. A., ... & Brix, H. (2017). Microbial community metabolic function in constructed wetland mesocosms treating the pesticides imazalil and tebuconazole. *Ecological engineering*, 98, 378-387

Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. *Encuesta sobre Superficies y Rendimientos Cultivos (ESCYRE). Encuesta de Marco de Áreas de España.* <<https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/esyrc/>> [Consulta: 6 de julio de 2019]

Ministerio de Industria, Comercio y Turismo. *Publicaciones.* <https://www.oepm.es/es/propiedad_industrial/publicaciones/index.html> [Consulta: 4 de julio de 2019]

- Müller, R., Shinn, C., Waldvogel, A. M., Oehlmann, J., Ribeiro, R., & Moreira-Santos, M. (2019). Long-term effects of the fungicide pyrimethanil on aquatic primary producers in macrophyte-dominated outdoor mesocosms in two European ecoregions. *Science of The Total Environment*, 665, 982-994.
- Naghili, H., Tajik, H., Mardani, K., Rouhani, S. M. R., Ehsani, A., & Zare, P. (2013). Validation of drop plate technique for bacterial enumeration by parametric and nonparametric tests. In *Veterinary Research Forum* (Vol. 4, No. 3, p. 179). Faculty of Veterinary Medicine, Urmia University, Urmia, Iran.
- Ng, E. L., Bandow, C., Proença, D. N., Santos, S., Guilherme, R., Morais, P. V., ... & Sousa, J. P. (2014). Does altered rainfall regime change pesticide effects in soil? A terrestrial model ecosystem study from Mediterranean Portugal on the effects of pyrimethanil to soil microbial communities under extremes in rainfall. *Applied soil ecology*, 84, 245-253.
- Palou, L., Smilanick, J. L., & Droby, S. (2008). Alternatives to conventional fungicides for the control of citrus postharvest green and blue moulds. *Stewart Postharvest Review*, 2(2), 1-16.
- Palou, L. (2014). *Penicillium digitatum*, *Penicillium italicum* (green mold, blue mold). In *Postharvest Decay* (pp. 45-102). Academic Press.
- Ponce-Robles, L., Rivas, G., Esteban, B., Oller, I., Malato, S., & Agüera, A. (2017). Determination of pesticides in sewage sludge from an agro-food industry using QuEChERS extraction followed by analysis with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 409(26), 6181-6193.
- Prusky, D. (2011). Reduction of the incidence of postharvest quality losses, and future prospects. *Food Security*, 3(4), 463-474.
- Seeland, A., Oehlmann, J., & Müller, R. (2012). Aquatic ecotoxicity of the fungicide pyrimethanil: Effect profile under optimal and thermal stress conditions. *Environmental pollution*, 168, 161-169
- Seeland, A., Albrand, J., Oehlmann, J., & Müller, R. (2013). Life stage-specific effects of the fungicide pyrimethanil and temperature on the snail *Physella acuta* (Draparnaud, 1805) disclose the pitfalls for the aquatic risk assessment under global climate change. *Environmental pollution*, 174, 1-9.
- Sepulveda, M., Cuevas, I. I., Smilanick, J. L., Cerioni, L., Rapisarda, V. A., & Ramallo, J. (2015). Improvement in imazalil treatments in commercial packinglines to control green mold on lemon fruit. *Scientia Horticulturae*, 192, 387-390.
- Smilanick, J. L., Mansour, M. F., Gabler, F. M., & Goodwine, W. R. (2006). The effectiveness of pyrimethanil to inhibit germination of *Penicillium digitatum* and to control citrus green mold after harvest. *Postharvest Biology and Technology*, 42(1), 75-85.
- Smilanick, J. L. (2008). Postharvest pathogens and disease management. *HortScience*, 43(6), 1932b-1933.
- Shinn, C., Delello-Schneider, D., Mendes, L. B., Sanchez, A. L., Müller, R., Espíndola, E. L., & Araújo, C. V. (2015). Immediate and mid-term effects of pyrimethanil toxicity on microalgae by simulating an episodic contamination. *Chemosphere*, 120, 407-413.
- Singh, D., & Sharma, R. R. (2018). Postharvest diseases of fruits and vegetables and their management. In *Postharvest Disinfection of Fruits and Vegetables* (pp. 1-52). Academic Press.
- Talibi, I., Boubaker, H., Boudyach, E. H., & Ait Ben Aoumar, A. (2014). Alternative methods for the control of postharvest citrus diseases. *Journal of applied microbiology*, 117(1), 1-17.

Tomlin, C. D. (2009). *The pesticide manual: A world compendium* (No. Ed. 15). British Crop Production Council.

Tuset, J. J. (1987). Podredumbres de los frutos cítricos, Juan J. Tuset.

Velki, M., Weltmeyer, A., Seiler, T. B., & Hollert, H. (2019). Acute toxicities and effects on multixenobiotic resistance activity of eight pesticides to the earthworm *Eisenia andrei*. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(5), 4821-4832.

Wightwick, A., Walters, R., Allinson, G., Reichman, S., & Menzies, N. (2010). Environmental risks of fungicides used in horticultural production systems. *Fungicides*, 273-304.

Wild, B.L. (1993). Reduction of chilling injury in grapefruit and oranges stored at 1° C by prestorage hot dip treatments, curing and wax applications. *Aust. J. Exp. Agric.*, 33: 3 pp.

Wild, B. L., & Spohr, L. J. (1989). Influence of fruit temperature and application time [after harvest] on the effectiveness of fungicides in controlling citrus green mould, *Penicillium digitatum* [Washington navel oranges; postharvest dips]. *Australian Journal of Experimental Agriculture*.

Xiaomei, L. I., Yanlong, W. A. N. G., Wei, G. U. O., Huang, C., & Fei, X. I. A. O. (2017). Research Progress on Occurrence and Biological Control of Citrus Blue Mold. *Agricultural Science & Technology*, 18(1).