

Índice temático

I. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
I.1. NECESIDAD DE ESTABLECER RESTRICCIONES A LA UTILIZACIÓN DE PLAGUICIDAS EN LAS ZONAS HÚMEDAS MEDITERRÁNEAS	3
I.1.1. Efectos de la contaminación de los ecosistemas por plaguicidas.....	3
I.1.2. Normativa europea sobre la protección ambiental de las zonas húmedas frente al uso de plaguicidas.....	6
I.2. INTERÉS Y DESCRIPCIÓN DEL PARQUE NATURAL DE LA ALBUFERA DE VALENCIA	8
I.3. CONTROL DEL HONGO PYRICULARIA ORYZAE CON FUNGICIDAS AZÓLICOS EN LOS ARROZALES DEL ENTORNO DE LA ALBUFERA DE VALENCIA	10
I.3.1. Introducción	10
I.3.2. Ciclo de <i>Pyricularia oryzae</i>	11
I.3.3. Sintomatología.....	11
I.3.4. Control	12
I.3.5. Propiedades de los fungicidas azólicos utilizados para el control de <i>Pyricularia oryzae</i>	13
I.4. NECESIDAD DE LA EVALUACIÓN DE RIESGOS AMBIENTALES DEL USO DE FUNGICIDAS AZÓLICOS EMPLEADOS PARA EL CONTROL DE PYRICULARIA ORYZAE EN EL PARQUE NATURAL DE LA ALBUFERA DE VALENCIA	16
I.4.1. Utilización de ensayos de toxicidad en evaluaciones de riesgo ambiental	18
I.4.2. Metodología para la evaluación del riesgo ambiental (ERA)	20
II. OBJETIVOS Y ESTRATEGIA METODOLÓGICA	21
III. DEGRADACIÓN Y DISIPACIÓN DE LOS FUNGICIDAS AZÓLICOS EN MEDIOS ACUÁTICOS	25
III.1. INTRODUCCIÓN	27
III.2. HIDRÓLISIS EN MEDIO ACUOSO	27
III.2.1. Influencia del pH y la temperatura en la velocidad de hidrólisis del procloraz y tebuconazol	27
III.2.2. Material y métodos.....	28
III.2.2.1. Fungicidas estudiados.....	28
III.2.2.2. Reactivos y Disolventes	29
III.2.2.3. Condiciones de los ensayos de hidrólisis	30
III.2.2.4. Análisis de los residuos de fungicidas	32
III.2.2.5. Instrumental analítico	33
III.2.2.6. Cálculo de las concentraciones residuales.....	34
III.2.2.7. Cálculo de la vida media de los plaguicidas	35
III.3. PROCESOS DE FOTÓLISIS EN MEDIO ACUOSO	36
III.3.1. Efecto de la luz día y de la aireación en la pauta de evolución de la concentración de los plaguicidas en agua ultrapura estéril.....	36
III.3.2. Efecto de la luz ultravioleta en la pauta de evolución de la concentración de los plaguicidas en agua destilada.....	37
III.4. HIDRÓLISIS DE LOS FUNGICIDAS AZÓLICOS A 148°C EN AGUA ULTRAPURA	39
III.4.1. Introducción	39
III.4.2. Condiciones de los ensayos	39
III.5. ESTUDIO DE LOS PROCESOS BIÓTICOS QUE INFLUYEN LA DEGRADACIÓN Y DISIPACIÓN DE TEBUCONAZOL, PROCLORAZ Y CARBENDAZIMA	40
III.5.1. Introducción	40
III.5.2. Evolución de la concentración de procloraz, tebuconazol y carbendazima, en cultivos monoalgales y en aguas de la Albufera de Valencia. Condiciones del ensayo con cultivos monoalgales	41
III.6. RESULTADOS	44
III.6.1. Estudio de la hidrólisis de los fungicidas procloraz y tebuconazol en función del pH y de la Temperatura	44
III.6.2. Estudio de la hidrólisis del procloraz y tebuconazol bajo diferentes condiciones de iluminación y aireación	50
III.6.3. Estudio de la fotólisis de los fungicidas tebuconazol y procloraz por luz ultravioleta ..	54

III.6.4. Estudio de la estabilidad térmica a 148°C	56
III.6.5. Evolución de la concentración de carbendazima y procloraz en cultivos monoalgales	58
III.6.6. Evolución de las concentraciones de carbendazima y tebuconazol en disoluciones en agua de la Albufera de Valencia	60
IV. EVALUACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES AMBIENTALES PREDECIBLES.....	63
IV.1. INTRODUCCIÓN	65
IV.1.1. Justificación	65
IV.1.2. Antecedentes	66
IV.1.3. Plan de trabajo	67
IV.1.4. Material y Métodos	68
IV.1.4.1. Época de muestreos de aguas en el Lago de la Albufera.....	68
IV.1.4.2. Selección de los puntos de muestro.	69
IV.1.4.3. Muestreo en parcelas experimentales	72
IV.1.4.4. Toma de muestras de las aguas de la Albufera y de las parcelas experimentales.	74
IV.2. ANÁLISIS DE MUESTRAS DE AGUA DEL LAGO DE LA ALBUFERA	75
IV.2.1. Acondicionamiento de la muestra	76
IV.2.2. Extracción en fase sólida (SPE)	76
IV.2.2.1. Extracción con discos 3M™ Empore® para el análisis de compuestos fungicidas en aguas Naturales del P.N. de La Albufera de Valencia.....	76
IV.2.2.2. Extracción de carbendazima en muestras de agua del P.N. de La Albufera de Valencia	78
IV.2.4. Determinación de los niveles de plaguicidas en muestras de agua de La Albufera de Valencia	80
IV.2.5. Separación, identificación y determinación cuantitativa de la carbendazima	81
IV.2.6. Separación, identificación y determinación cuantitativa de los fungicidas azólicos y algunos insecticidas y herbicidas.....	81
IV.2.6.1. Condiciones cromatográficas	82
IV.2.6.2. Adquisición de datos	83
IV.2.7. Validación de los métodos analíticos	84
IV.2.7.1. Ensayos de recuperación del método analítico.....	84
IV.3. DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE CONCENTRACIÓN DE FUNGICIDAS EN LAS AGUAS TRAS LOS TRATAMIENTOS EN PARCELAS EXPERIMENTALES	85
IV.3.1. Aplicación de plaguicidas en parcelas experimentales	85
IV.4. EVOLUCIÓN TEMPORAL Y DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LOS RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN LAS AGUAS DE LA ALBUFERA DE VALENCIA, DURANTE LA ÉPOCA DE LOS TRATAMIENTOS CON FUNGICIDAS REALIZADOS EN LOS AÑOS 2003 A 2005	87
IV.4.1. Introducción.....	87
IV.4.2. Resultados y discusión.....	88
IV.4.2.1. Carbendazima.....	89
IV.4.2.2. Flusilazol	91
IV.4.2.3. Procloraz.....	92
IV.4.2.4. Propiconazol	94
IV.4.2.5. Tebuconazol	96
IV.4.2.6. Triciclazol	98
IV.4.2.7. Otros plaguicidas detectados.....	101
IV.4.2.8. Parámetros estadísticos descriptivos correspondientes al análisis de fungicidas	102
IV.4.2.9. Frecuencia de la contaminación por los fungicidas estudiados en las aguas del lago de la Albufera de Valencia.....	106
IV.4.3. Conclusiones del estudio de concentraciones ambientales predecibles en las aguas del Lago de La Albufera de Valencia	106
IV.5. EVOLUCIÓN DE LOS RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN LAS AGUAS DE LAS PARCELAS EXPERIMENTALES TRATADAS CON FORMULADOS COMERCIALES	107
IV.5.1. Presentación de los resultados	107
IV.5.2. Diseño experimental.....	107
IV.5.3. Resultados y discusión.....	108
IV.5.3.1. Concentración residual de los fungicidas en parcelas experimentales	108

IV.5.3.2. Análisis de la Varianza (ANOVA) correspondiente a los análisis de residuos de fungidas analizados en la aguas de los arrozales (parcelas experimentales)	118
IV.5.4. Conclusiones y comentarios al estudio estadístico	123
IV.5.5. Discusión de los resultados obtenidos en el análisis de fungidas en las aguas de las parcelas experimentales	128
V. ENSAYOS DE TOXICIDAD EN COMPUESTOS FUNGIDAS AZÓLICOS	135
V.1. INTRODUCCIÓN	137
V.1.1. Toxicidad de los plaguicidas.....	137
V.1.2. Utilización de bioensayos en la valoración de los efectos toxicológicos de los plaguicidas.....	138
V.1.3. Bioensayos de toxicidad.....	139
V.1.4. Efectos de los contaminantes sobre los ecosistemas acuáticos.	145
V.2. JUSTIFICACIÓN	147
V.3. OBJETIVOS	149
V.4. MATERIAL Y MÉTODOS	150
V.4.1. Compuestos químicos ensayados.....	150
V.4.2. Material biológico empleado para los ensayos de toxicidad.....	151
V.4.3. Condiciones de ensayo	152
V.4.3.1. Ensayo de toxicidad con <i>Thamnocephalus platyurus</i>	152
V.4.3.2. Ensayo de toxicidad con <i>Artemia franciscana</i>	152
V.4.4. Preparación de las diluciones de tóxico y desarrollo del ensayo.....	153
V.4.5. Sembrado y llenado de la placa	154
V.4.6. Incubación de la placa y lectura de resultados	155
V.4.7. Lectura de placas y cálculo de la CE ₅₀	155
V.4.8. Test de referencia	155
V.4.9. Análisis estadístico de los ensayos de toxicidad	156
V.5. RESULTADOS	156
V.5.1. Ensayos con <i>Artemia franciscana</i> y los compuestos fungidas y las formulaciones comerciales utilizadas.....	156
V.5.2. Ensayos con <i>Thamnocephalus platyurus</i> en los compuestos plaguicidas y formulados comerciales.....	159
V.6. DISCUSIÓN	163
V.7. CONCLUSIONES	166
VI. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL FACTOR DE BIOCONCENTRACIÓN (BCF) EN PECES Y MODELIZACIÓN DEL PROCESO CON EL MODELO DE FUGACIDAD DE MACKAY (1991)	167
VI.1. INTRODUCCIÓN	169
VI.2. OBJETIVOS	172
VI.3. MATERIAL Y MÉTODOS	172
VI.3.1. Compuestos químicos y reactivos empleados	172
VI.3.2. Diseño experimental.....	173
VI.3.3. Ensayo de toxicidad del tebuconazol en <i>Danio rerio</i>	174
VI.3.4. Preparación y toma de muestras de agua y tejido	174
VI.3.5. Extracción y purificación de tebuconazol en muestras de agua y de tejido de pez ..	175
VI.3.5.1. Muestras de Agua	175
VI.3.5.2. Muestras de tejido de pez	176
VI.3.6. Análisis de Plaguicidas en muestras de agua y tejido de pez	177
VI.3.7. Validez del método analítico.....	180
VI.4. MODELIZACIÓN MATEMÁTICA DE LA BIOCOCENTRACIÓN DE TEBUCONAZOLE EN PEZ CEBRA	181
VI.5. RESULTADOS Y DISCUSION	184
VI.5.1. Análisis de las muestras de peces	184
VI.5.2. Análisis de las muestras de agua.....	184
VI.5.3. Cálculo del Factor de Bioconcentración	185
VI.6. MODELIZACIÓN DEL BCF CON EL MODELO ESPECÍFICO DE FUGACIDAD DE MACKAY (1991)	190

VI.6.1. Concepto de fugacidad.....	190
VI.6.2. Modelo de fugacidad de Mackay (1991).....	191
VI.6.3. Evaluación de la distribución ambiental, de los fungicidas azólicos, mediante el modelo de fugacidad.	193
VI.6.4. Verificación de la capacidad Bioacumulativa de los compuestos fungicidas en peces mediante el modelo específico de Mackay (1991).....	195
VII. EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL DERIVADOS DEL USO DE FUNGICIDAS EMPLEADOS EN EL CULTIVO DEL ARROZ EMPLEADOS CONTRA <i>PYRICULARIA ORYZAE</i>	197
VII.1. INTRODUCCIÓN.....	199
VII.1.1. Métodos de Evaluación del Riesgo Ambiental en ecosistemas acuáticos.....	200
VII.2. OBJETIVO FINAL DEL TRABAJO REALIZADO	201
VII.3. MATERIAL Y METODOS.....	201
VII.3.1. Evaluación del Riesgo Ambiental	201
VII.3.2. Cálculo del cociente PEC/PNEC	202
VII.3.2.1. Evaluación de la relación concentración-efecto. (PNEC).....	202
VII.3.2.2. Evaluación de la Exposición (PEC).....	202
VII.3.2.3. Caracterización del Riesgo (PEC/PNEC).....	203
VII.3.3. Cálculo del índice de riesgo a escala local (I_2)	204
VII.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	206
VII.4.1. Evaluación del Riesgo Ambiental mediante el Cálculo del cociente PEC/PNEC (según DOCE N° L 161/9, 1994).	206
VII.4.2. Cálculo del índice de riesgo a escala local (I_2)	209
VII.5. CONCLUSIONES.....	212
VIII. CONCLUSIONES FINALES.....	215
VIII.1. Degradación y disipación de los fungicidas azólicos en medios acuáticos	217
VIII.2. Evaluación de las Concentraciones Ambientales Predecibles.....	217
VIII.3. Ensayos de toxicidad con fungicidas azólicos.....	218
VIII.4. Determinación experimental del Factor de Bioconcentración (BCF) en peces y modelización del proceso con el modelo de fugacidad de Mackay (1991)	218
VIII.5. Evaluación de Riesgos Ambientales derivados del uso de fungicidas azólicos, aplicados en el cultivo del arroz, para el control de <i>Piricularia oryzae</i>	219
IX. BIBLIOGRAFÍA	221
ANEXO 1.....	243