

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALENCIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE
CAMINOS, CANALES Y PUERTOS

Estudio del impacto del Tiabendazol en el ámbito de la Demarcación del Júcar



Autor: Raúl Maqueda Solves

Tutor: Miguel Ángel Pérez Martín

Titulación: Grado en Ingeniería de Obras Públicas Esp. Hidrología y
Medio Ambiente

Fecha: 09/2017

Curso 2016/2017

Índice

1	Introducción y objetivos.....	9
2	Ámbito de estudio. Confederación Hidrográfica del Júcar.	11
3	Antecedentes	21
4	Metodología de trabajo.	29
5	Análisis de datos.....	31
6	Modelo Conceptual.....	45
7	Medidas.....	47
8	Líneas Futuras.	51
9	Referencias.....	53

Índice detallado

1	Introducción y objetivos.....	9
2	Ámbito de estudio. Confederación Hidrográfica del Júcar.	11
2.1	Situación Geográfica.	11
2.2	Situación Administrativa.	12
2.3	Marco físico.	13
2.4	Clima.....	15
2.5	Actividad Socioeconómica.	15
2.6	Usos del agua.	17
2.7	Hidrología.....	17
3	Antecedentes	21
3.1	Propiedades de la sustancia Tiabendazol.	21
3.2	Toxicidad.	22
3.3	Legislación.	25
4	Metodología de trabajo.	29
5	Análisis de datos.....	31
5.1	Análisis general.....	31
5.1.1	Análisis general. Ground Water. (GW).....	31
5.1.2	Análisis general. Surface Water. (SW).....	33
5.2	Análisis de detalle de datos.....	34
5.2.1	Análisis de detalle de datos. Subsistema Mijares.	35
5.2.2	Análisis de detalle de datos. Subsistema Turia.	37
5.2.3	Análisis de detalle de datos. Subsistema Júcar.	38
5.2.4	Análisis de detalle de datos. Subsistema Vinalopó.	42
6	Modelo Conceptual.....	45
7	Medidas.....	47
7.1	Métodos de oxidación avanzada cómo la descontaminación fotocatalítica.	47
7.2	Montmorillonitas modificadas para retención de pesticidas.	48
7.3	Eliminación de pesticidas mediante tecnología MBR y adsorción por carbón activo.	48
8	Líneas Futuras.	51
9	Referencias.....	53

Índice de figuras



Figura 1. Ámbito territorial de la Demarcación Hidrográfica del Júcar.	12
Figura 2. Ríos principales y de mayor longitud de la DHJ.	14
Figura 3. Izquierda, distribución de cultivo de herbáceos. Derecha, distribución de cultivo de leñosos.	16
Figura 4. Sistemas de explotación.	16
Figura 5. Masas de agua superficiales. Ríos.	18
Figura 6. Infraestructuras Hidráulicas principales y masas de agua embalsadas.	18
Figura 7. Masas de agua subterráneas. En escala de rojos las permeables y en escala de verdes las impermeables.	19
Figura 8. Estructura química Tiabendazol.	21
Figura 9. Breve descripción de los efectos de la toxicidad en varias especies.	23
Figura 10. Daphnia Magna Straus.	25
Figura 11. Mapa conceptual del desarrollo del Trabajo.	29
Figura 12. Puntos detectados mostrados sobre las masas de agua permeables (rojos) e impermeables (verdes).	32
Figura 13. Masas de agua afectadas.	32
Figura 14. Puntos positivos sobre los sistemas de explotación de la DHJ.	34
Figura 15. Detalle de los puntos de medida en río Mijares.	35
Figura 16. Gráfica concentración vs Día del año. Mijares.	36
Figura 17. Gráfica concentración vs día del año. Mijares, pantanet de Santa Quitería.	36
Figura 18. Detalle EDAR situada entre puntos de medición. Mijares.	37
Figura 19. Detalle de los puntos de medida en subsistema Turia.	38
Figura 20. Detalle del punto de Acequia Azarbe. L'Àlbufera de Valencia. Júcar.	39
Figura 21. Detalle puntos de medida. Júcar.	40
Figura 22. Gráfica de concentración vs recorrido del eje principal del río Júcar. Júcar.	40
Figura 23. Gráfica comparativa del ciclo anual en uno de los puntos y la época de recolección de cítricos de la zona. Júcar.	41
Figura 24. Detalle puntos de medida. Vinalopó.	43

<i>Figura 25. Gráfica concentración vs Día del año. Vinalopó.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 26. Concepto de la variación de concentración a lo largo del tramo del río Júcar.</i>	<i>45</i>

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Superficie de la DHJ por provincia y comunidad autónoma.</i>	<i>13</i>
<i>Tabla 2. Sistemas afectados y número de puntos positivos.</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 3. Valores de concentración en puntos del subsistema Turia.</i>	<i>38</i>

1 Introducción y objetivos

En el ámbito de la Confederación Hidrográfica del Júcar, se han llevado a cabo una serie de medidas tanto a niveles de aguas subterráneas como superficiales para comprobar el estado de las aguas. Una de las sustancias que han sido detectadas ha sido el Tiabendazol en concentraciones medias de $0,8\mu\text{g/l}$, objeto de estudio de este Trabajo de Fin de Grado es su impacto en las aguas de la confederación.

El Tiabendazol es una sustancia que tiene varios usos, tal como: aditivo alimentario (E233), pesticida (fungicida) y como medicamento en dosis muy bajas. Como aditivo alimentario se le da el nombre de E233, es un conservante sintético que se obtiene por destilación del alquitrán de hulla, petróleo crudo o gas natural, y su función es la de prevenir la formación de hongos y moho, pero está incluido en la lista de conservantes que pueden producir dolores de cabeza, alergias y diarrea.

Como pesticida, su empleo está muy extendido ya que se emplea en frutas como cítricos en general, peras, manzanas, piña, frutos de pepita...etc. Su empleo se da en el encerado de las frutas principalmente, actuando así durante la post-cosecha, maduración en cámara de algunos cítricos y almacenamiento y transporte para evitar la podredumbre de la fruta y la formación de moho.

Por último, también el Tiabendazol se usa en medicamentos como Valsartán y Telmisartán contra la hipertensión. Y en medicamentos contra el tratamiento de larvas parasitarias es activo frente a *S. stercularis*, *C. philipensis*, *A. duodenale*, *N. americanus*, *E. vermicularis* y *T. spiralis* (no es efectivo a larvas de triquinella enquistadas en el músculo). Es Vermicida (sustancia capaz de destruir lombrices o gusanos), ovocida (sustancia capaz de destruir huevos de lombrices y gusanos) y larvicida (sustancia capaz de destruir las larvas de gusanos y lombrices).

Con respecto al medio ambiente y en especial a organismos de carácter acuático, el Tiabendazol resulta altamente tóxico para especies de peces y fitoplancton. Es por esto que el objeto del presente trabajo es el del estudio de las causas de su aparición en las aguas de la Confederación Hidrográfica del Júcar y dar posibles soluciones a los puntos en los que la concentración de la sustancia pueda llegar a ser un problema.

2 **Ámbito de estudio. Confederación Hidrográfica del Júcar.**

El ámbito de la Confederación Hidrográfica del Júcar se extiende sobre un total de 42.735,32 km², recogiendo a las provincias de: Albacete, Teruel, Cuenca, Alicante, Castellón, Valencia, y una pequeña parte de Tarragona y Murcia. Sus cauces principales son los de los ríos: Cenia, Mijares, Palancia, Cabriel, Serpis, Amadorio, Monegre, Servol, Rambla de la Viuda, Turia, Albaida, Magro, Girona, Algar, Vinalopó y Júcar. Y se encuentra dividido en nueve sistemas de explotación: Cenia-Maestrazgo, Mijares-Plana de Castellón, Palancia y los Valles, Turia, Júcar, Serpis, Marina Alta, Marina Baja y Vinalopó-Alacantí. Al mismo tiempo la cuenca cuenta con veintisiete embalses con una capacidad de 3.300 hm³, 376.000 hectáreas de regadío, más de 500 comunidades de regantes y 60 instalaciones hidroeléctricas.

2.1 **Situación Geográfica.**

El apartado 3 del artículo 2 del Real Decreto 125/2007, por el que se fija el ámbito territorial de las demarcaciones hidrográficas, modificado por el Real Decreto 775/2015, de 28 de agosto, establece la siguiente definición de Demarcación Hidrográfica del Júcar: “Comprende el territorio de las cuencas hidrográficas intercomunitarias y, provisionalmente, en tanto se efectúa el correspondiente traspaso de funciones y servicios en materia de recursos y aprovechamientos hidráulicos, el territorio de las cuencas hidrográficas intracomunitarias comprendido entre la margen izquierda de la Gola del Segura en su desembocadura y la desembocadura del río Cenia, incluido su cuenca; y además la cuenca endorreica de Pozohondo y el endorreísmo natural formado por el sistema que constituyen los ríos Quejola, Jardín y Lezuza y la zona de Los Llanos, junto con las aguas de transición. Las aguas costeras tienen como límite sur la línea con orientación 100º que pasa por el límite costero entre los términos municipales de Elche y Guardamar del Segura y como límite norte la línea con orientación 122,5º que pasa por el extremo meridional de la playa de Alcanar.”



Figura 1. Ámbito territorial de la Demarcación Hidrográfica del Júcar.

2.2 Situación Administrativa.

La Demarcación Hidrográfica del Júcar se extiende por cinco Comunidades Autónomas (Aragón, Castilla-La Mancha, Cataluña, Comunidad Valenciana y Región de Murcia), ocho provincias. La Comunidad Valenciana supone casi el 50% de la extensión total de la cuenca. Además la Demarcación limita con las demarcaciones del Tajo, Guadiana y Guadalquivir al oeste, con el Mar Mediterráneo al Este, con la Demarcación del Ebro al Norte y la del Segura al Sur. Véase una tabla con las superficies cubiertas por las distintas comunidades y sus provincias (Tabla1).

PROVINCIA	SUPERFICIE (Km ²)	SUPERFICIE (Km ²)	COMUNIDAD AUTÓNOMA
Tarragona	88,00	88,00	Cataluña
Teruel	5.373,84	5.373,84	Aragón
Cuenca	8.680,54	16.089,34	Castilla – La Mancha
Albacete	7.408,80		
Castellón	5.785,11	21.120,13	Comunidad Valenciana
Valencia	10.813,30		
Alicante	4.521,72		
Murcia	64,01	64,01	Región de Murcia
TOTAL CHJ	42.735,32	42.735,32	

Tabla 1. Superficie de la DHJ por provincia y comunidad autónoma.

2.3 Marco físico.

En lo que cabe destacar para el objeto de este estudio, en el marco físico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar se destaca que las margas y las calcarenitas son los grupos de formaciones geológicas que más predominan dentro de la demarcación. Además de que en los tramos finales de los ríos principales: Mijares, Júcar y Turia; la predominancia es de calizas y material aluvial, este material es rápidamente barrido por las corrientes marinas, cuya predominancia en toda la costa es de norte a sur. El comportamiento hidrodinámico de las respuestas frente a avenidas lo marcan las diferentes litologías que podemos encontrar en la zona.

Los tres ríos principales también proporcionan aproximadamente el 65% de la escorrentía media de todo el ámbito.



Figura 2. Ríos principales y de mayor longitud de la DHJ.

La llanura costera está delimitada por el sistema Ibérico en la parte noroeste, la llanura continental en el oeste y el sistema Bético en el sur. Es una plataforma aluvial que se extiende a lo largo de la franja costera y proporciona un suelo rico en nutrientes que es el sustento de la economía agrícola, ya que esta se fija en estos terrenos sumamente fértiles y en los que se plantan abundantemente frutos de origen cítrico y arroz en la parte circundante a los humedales gestionados por el agua de L'Àlbufera de Valencia, y por supuesto gran demandante del regadío. Éste supone que el 80% de la población total viva en esta franja costera.

L'Àlbufera de Valencia, el marjal de Oliva-Pego, el Prat de Cabanes-Torreblanca y las Salinas de Santa Pola están incluidos en la lista de humedales RAMSAR de importancia nacional que tiene como objeto “crear y mantener una red internacional de humedales que revistan importancia para la conservación de la diversidad biológica mundial y para el sustento de la vida humana a través del mantenimiento de los componentes, procesos y beneficios/servicios de sus ecosistemas” El más destacado por su singularidad es el lago de L'Àlbufera.

2.4 Clima.

El clima descrito en la DHJ es un clima típico mediterráneo con inviernos suaves y de veranos cálidos, quedando registrados los máximos en los meses de Julio y Agosto coincidiendo con la estación seca. La media de temperatura anual se encuentra en un intervalo de entre 14 y 16,5°C. La media de precipitación anual se encuentra en torno a los 500mm, siendo de 780mm en los años húmedos y de 300mm en los años secos, siendo la media en los últimos 10 años de 487mm.

2.5 Actividad Socioeconómica.

La agricultura, juntando la de secano con la de regadío, supone más de la mitad de ocupación del ámbito territorial de la DHJ, no siendo esta la actividad económica predominante en la demarcación, así pues lo son principalmente el sector servicios y la actividad del turismo. La industria se sitúa como el segundo sector en importancia, seguido prácticamente igualado por los sectores agrario y energético.

La Demarcación Hidrográfica del Júcar cuenta con 390.000 Ha de superficie regada. Esta superficie se concentra básicamente en la Plana de Castellón, Valencia y la cuenca baja del Turia, la Mancha oriental, la Ribera, la cuenca baja del Júcar y los regadíos de la parte baja del Vinalopó y del Monegre. Dentro de esta superficie de regadío, estructurada en 98 Unidades de Demanda Agrícola (UDA), se encuentran incluidos aprovechamientos que, estando total o parcialmente fuera del ámbito territorial, se abastecen total o parcialmente con recursos procedentes de la Demarcación como son los casos de algunos aprovechamientos asociados al río Cenia y otros al sistema de explotación Vinalopó-Alacantí. También en este último sistema quedan incluidos los aprovechamientos que, dentro del territorio de la Demarcación Hidrográfica del Júcar, reciben aguas procedentes del río Segura y del Acueducto Tajo-Segura y que se incluyen en el sistema a efectos de reutilizar aguas residuales depuradas. Los cultivos herbáceos predominan en las zonas altas de la cuenca, especialmente en la llanura manchega, y en el ámbito del Parc Natural de L'Albufera de València, donde abunda el cultivo intensivo de arroz. La mayor proporción de cultivos leñosos se concentra en las áreas costeras siendo los cítricos el cultivo principal, excepto en la cuenca del Vinalopó, donde predomina la vid para uva de mesa.

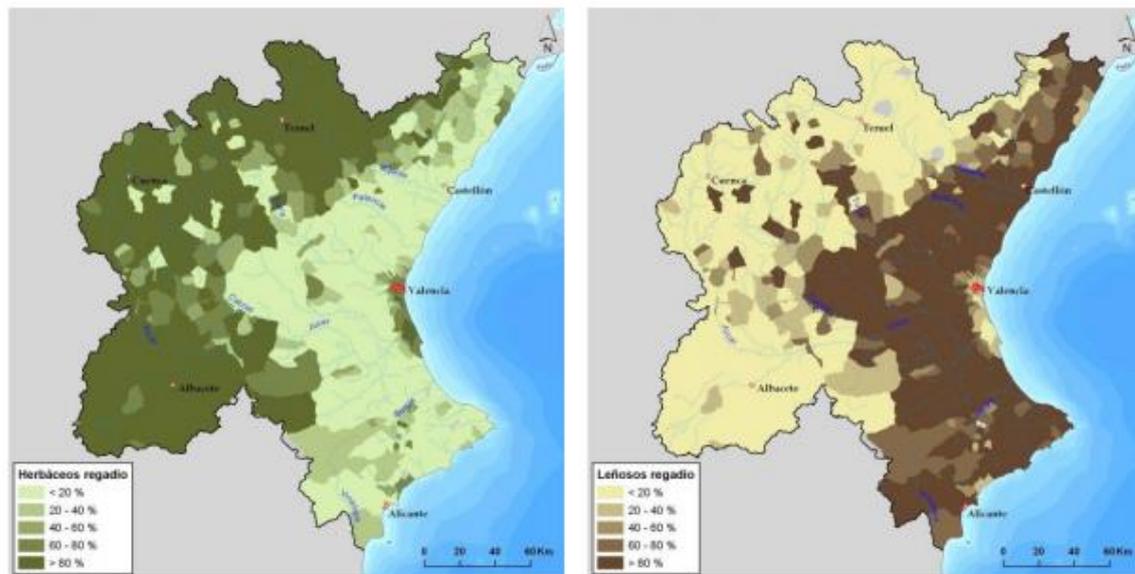


Figura 3. Izquierda, distribución de cultivo de herbáceos. Derecha, distribución de cultivo de leñosos.

Las dos imágenes muestran la distribución del regadío de cultivos diferentes, herbáceos y leñosos, con respecto a la superficie total de la DHJ. Hay que destacar que el 43% de la superficie regada es del cultivo de cítricos.



Figura 4. Sistemas de explotación.

2.6 Usos del agua.

La demanda total consuntiva de la Demarcación en el año 2012 es de 3.241 hm³/año, siendo la demanda principal la agraria, con 2.581 hm³/año, lo que representa casi un 80% de la demanda total. Dentro de la demanda agraria, la ganadera, estimada en 13 hm³/año, representa únicamente el 0,5%. La demanda para el abastecimiento urbano supone 525 hm³/año que representa un 16% del total. La demanda industrial no dependiente de las redes de abastecimiento urbano (incluyendo la industria manufacturera y la demanda consuntiva energética), supone 123 hm³/año (3,8%). Por último se encuentra la demanda recreativa con 12 hm³/año (<1%).

El sistema de explotación con mayor demanda es el Júcar con un 51% respecto al total de la Demarcación, seguido del sistema Turia (17%). Respecto a los diferentes tipos de demandas, el uso principal en todos los sistemas de explotación es el agrario, seguido del urbano.

2.7 Hidrología.

Los principales ríos de la DHJ son: Cenia, Mijares, Palancia, Turia, Júcar, Serpis, Vinaalpó; siendo Júcar y Turia los de mayor longitud con 512 y 280 Km respectivamente. Éstos tienen un régimen de aportaciones marcadamente mediterráneo en épocas estivales siendo de carácter seco, y de crecidas en épocas invernales, sobre todo durante el otoño.

Por otra parte, el régimen de aportaciones naturales está alterado por la presencia de las infraestructuras hidráulicas presentes como: embalses, azudes, presas, canales y conducciones de regulación en la cuenca. Los embalses de Alarcón, Contreras, y Tous en el río Júcar, y Benagéber en el Turia son los embalses de mayor capacidad. Las masas superficiales tipo: lago, río, aguas de transición, pueden clasificarse por su naturaleza en naturales, muy modificada o artificial. Además cabe añadir que la capacidad total de embalse superficial por grandes presas asciende a un total de 3.300 Hm³.

En la DHJ, se han definido como ríos 304 masas de agua superficial, con un total de longitud de 5.467 km siendo la media de 18 Km, también se han definido como lagos 19 masas de agua y 4 como masas de agua de transición. Además las masas de agua costeras en la DHJ son un total de 22. No obstante cabe destacar la mención de las 90 masas de agua subterráneas, de las cuales 26 son impermeables. A continuación se muestran en las siguientes figuras las masas de agua.



Figura 5. Masas de agua superficiales. Ríos

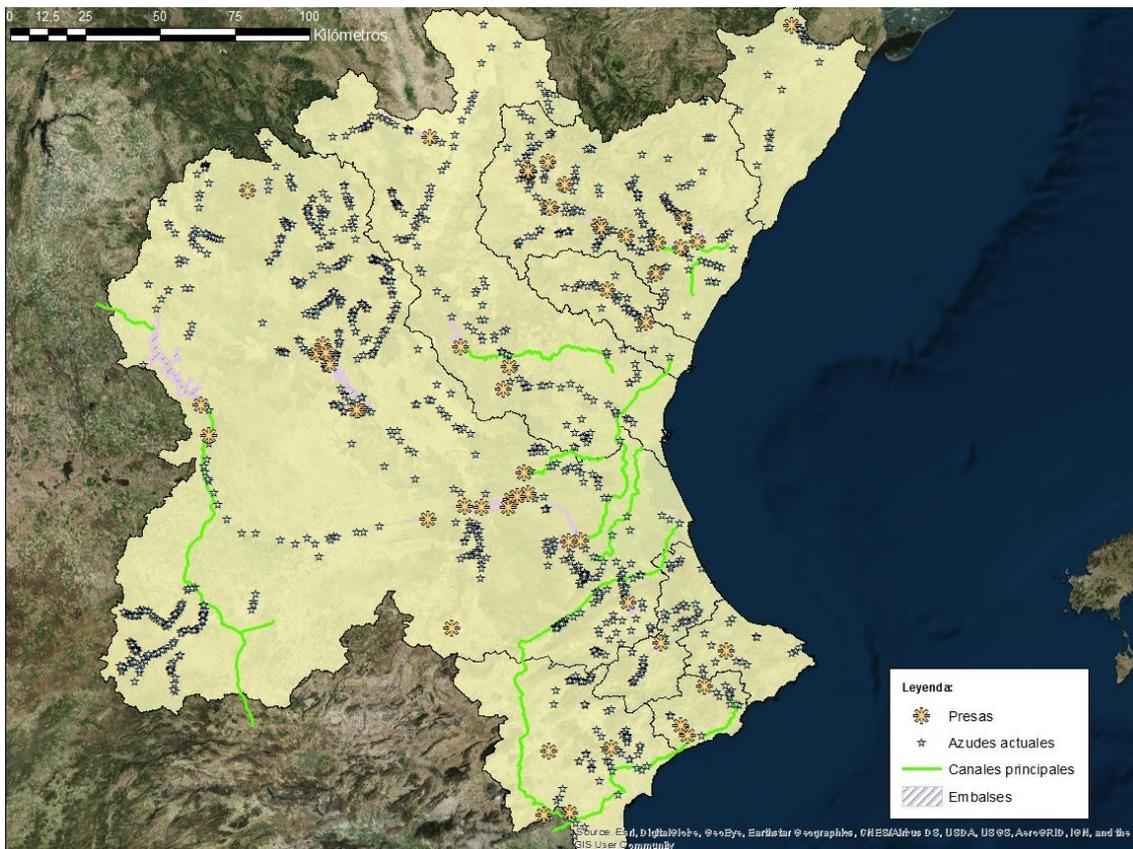


Figura 6. Infraestructuras Hidráulicas principales y masas de agua embalsadas.

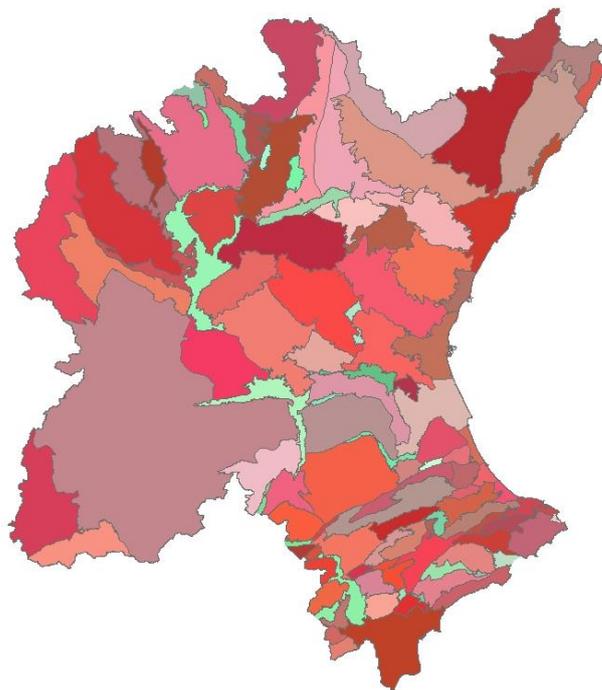


Figura 7. Masas de agua subterráneas. En escala de rojos las permeables y en escala de verdes las impermeables.

3 Antecedentes

En este capítulo se describen las propiedades del Tiabendazol, a continuación se dan datos sobre su toxicidad, y para terminar se hablará del marco legal en el que se encuentra. Antes una breve descripción del fungicida: Inhibe la mitosis al unirse a la tubulina y por tanto limita enormemente el crecimiento de hongos, se usa como un principal fungicida después de la cosecha para el control de diversas variedades de hongos en los aguacates, plátanos, endibias, cítricos, mangos, setas, plantas ornamentales, frutales de pepita, patatas, fresas y otros cultivos. También se utiliza para aplicación foliar (en frutas y verduras), en el tratamiento de semillas y en la aplicación de la inyección madre. Su modo de acción es protector y curativo, forma un depósito de protección sobre la superficie tratada de frutas y tubérculos.

Con respecto a sus propiedades el Tiabendazol es un compuesto que resulta persistente en la atmósfera, de movilidad ligera por el terreno, con estabilidad a la hidrólisis y adherente a sólidos en suspensión de un medio acuático.

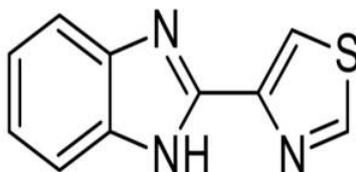


Figura 8. Estructura química Tiabendazol.

3.1 Propiedades de la sustancia Tiabendazol.

- **Persistente en atmósfera:**
Es altamente persistente (403 días), se encuentra presente únicamente como partículas, las cuales son eliminadas del aire por precipitación húmeda y seca.
- **Movilidad ligera por el terreno:**
En el suelo muestra una movilidad ligera, debido a su gran afinidad por las partículas, la cual se incrementa conforme aumenta la acidez del terreno
- **Estabilidad a la hidrólisis:**
En los ambientes acuosos es estable a la hidrólisis, es decir que el compuesto no es transformable debido al ataque químico del agua. Además en el agua se adhiere con facilidad a los sólidos suspendidos y sedimentos. No es soluble en agua, en cambio en

Etanol es ligeramente soluble, en Cloroformo más, en Acetona es ligeramente soluble y en HCl 0.1N es soluble.

- Propiedades físicas y químicas: Cristales incoloros y sin olor ni sabor. Su punto de fusión es igual a 305°C, su solubilidad en agua es igual a 50mg/L a 25°C. Es muy soluble en ácidos o bases diluidos, pero ligeramente soluble en alcoholes, ésteres e hidrocarburos clorados. Su presión de vapor es igual a 4×10^{-9} mm Hg a 25°C. La sustancia no es higroscópica y sublima al ser calentada a 310°C. Tiene un valor de Ph de 5.0 (en suspensión acuosa 1%).

Además, “la sustancia también puede ser absorbida por las raíces de las plantas y posteriormente trasladado hasta los extremos de las hojas. Ya que se ha observado que esta sustancia no sigue un sentido centrípeto en la translocación que sigue durante su estancia en la planta, sino que actúa al revés, esta se mueve desde el la base o el tronco de la planta hasta los extremos de las hojas, reduciendo así la infección en las hojas no tratadas después de haber sido pulverizada con el producto.” (*“Ensayos sobre la translocación en plantas de fungicidas sistémicos” I.Gimenez Verdu.1991*). El potencial de bioconcentración en los organismos acuáticos es bajo.

3.2 Toxicidad.

Con respecto a la toxicidad del Tiabendazol, se han hecho estudios con ratas y ratones que indican que la cantidad de 2000mg/kg administrada por vía oral causa toxicidad aguda. Puede ser nocivo por inhalación, por ingestión o por absorción a través de la piel, causando irritación en los ojos y la piel. Irritante de las membranas mucosas y del tracto respiratorio superior. La exposición puede causar anorexia, náuseas, vómitos y mareos.



Figura 9. Breve descripción de los efectos de la toxicidad en varias especies.

A continuación se detalla la clasificación de la sustancia o mezcla, de acuerdo al Reglamento (EC) No1272/2008

Toxicidad acuática aguda (Categoría 1)

Toxicidad acuática crónica (Categoría 1)

De acuerdo con la Directiva Europea 67/548/CEE, y sus enmiendas. Muy tóxico para organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático, con efecto nocivo y duradero.

En caso de contacto con seres humanos, en contacto con la piel, hay que lavar bien con jabón y abundantes cantidades de agua durante al menos 15 minutos. Tras el contacto con los ojos, lavar inmediatamente con abundante agua, al menos 15 minutos manteniendo abiertos los párpados, y llamar a un médico. En caso de inhalación, sacar al sujeto al aire libre. Si no respira, administrar respiración artificial y si respira con dificultad administramos oxígeno. Tras su ingestión hay que enjuagar la boca con agua si la persona está consciente y llamar al médico. Lavar la ropa contaminada antes de volver a usarla. ("Ficha de Datos de Seguridad") Conforme al Reglamento (CE) Nº 1907/2006 (REACH), ACOFARMA). La dosis letal para una persona adulta es de más de 30g (5 cucharadas de té)

En caso de toxicidad con lo que respecta a la fauna, la terrestre (gusanos) o considerada como enfermedad de la larva migratoria cutánea, el Tiabendazol es nocivo

para estas especies ya que se utilizan tratamientos médicos con aplicaciones cutáneas que dan resultados excelentes a los 7-8 días de su aplicación. En estudios con aves y abejas se determina que no es nocivo en dosis no altas, es decir en la utilizadas habitualmente para los tratamientos con Tiabendazol tanto en pulverizaciones como en lo tratamientos postcosecha de las frutas. Luego para la fauna acuática la suerte no es la misma, dado que si les afecta, más al fitoplancton que a los peces en sí. Su toxicidad varía de ligera a alta para el zooplancton y ligera a moderada para peces. Sí que está más que comprobado que el tiabendazol, que forma parte de la familia de los “-azol” (Tiabendazol, ciproconazol, tebuconazol, penconazol, propiconazol, difenoconazol), da problemas en las poblaciones de peces afectando a su sistema de reproducción, por este mismo motivo se recomienda no utilizarlo con fertilizantes, además de en un porcentaje bajo causar la mortandad de estos.

Los pesticidas están diseñados para inhibir los procesos metabólicos específicos en organismos diana. Con lo que para una evaluación del riesgo acuático, la toxicidad de estos a un organismo no objetivo (no diana) se evalúa, valga la redundancia, para evaluar el potencial tóxico de estos compuestos en un medio acuático. La prueba más comúnmente utilizada es la de toxicidad aguda en los peces. Actualmente el uso de células de peces en ecotoxicología se centra en la medición de la citotoxicidad, tanto basal y selectivo, genotoxicidad y efectos sobre las funciones y los parámetros específicos de las células. En la mayoría de los estudios de citotoxicidad con células de peces la toxicidad basal ha sido determinada, principalmente sobre la mención de la membrana o metabolismo energético. Hay ensayos que miden ciertos parámetros, como por ejemplo la bromodesoxiuridina que determina la proliferación de las células, ya sea para determinar la mortandad de peces (en su dosis letal) o la reducción de la población de peces en un período de tiempo, ya que estos tienen problemas de reproducción. Como dato a destacar, un indicador muy bueno de toxicidad en medios acuáticos es la *Daphnia magna*, referente en varios programas de seguimiento ecotoxicológico (Clément y cols., 1996; Isidori y cols., 2003 Bortolotto y cols., 2009) e ISO 6341, 1996. *Water Quality. Determination of The Inhibition of the Mobility of Daphnia Magna Straus (Cladocera, Crustacea). Acute Toxicity Test. Third edition.*



Figura 10. Daphnia Magna Straus.

Como vemos, el objeto del análisis del Tiabendazol en este Trabajo de Fin de Grado, se centra en la propiedad tóxica que resulta para los organismos acuáticos, en especial peces de aguas superficiales en los cuales las concentraciones del fungicida son: $12\mu\text{g/l}$ para una toxicidad crónica a los 21 días de exposición en el agua y $550\mu\text{g/l}$ para una toxicidad letal en 72 horas de exposición; una de las soluciones que podríamos proponer a priori sería la creación de zonas tampón para evitar que la alta concentración del contaminante migre por el cauce y pueda ser tratado en los puntos de máxima concentración, o el aumento del caudal para disminuir su concentración.

El Tiabendazol, utilizado conjuntamente con otros pesticidas y en el caso que nos ocupa, se utiliza como tratamiento post-cosecha en una alta variedad de productos frutícolas. Como resultado de este tratamiento, el agua residual debe tratarse mediante sistemas de depuración de tipo terciario para que pueda verterse el agua de nuevo al medio, o utilizarla para riego.

3.3 Legislación.

En España, el límite de máximo residual para las aguas subterráneas (LMR) se redujo con la entrada en vigor del Reglamento (CE) N° 149/2008 por el que se modificó el Reglamento (CE) N° 396/2005, por este motivo el uso del Tiabendazol se ha visto reducido y se ha venido sustituyendo por otro tipo de pesticidas como el Imazalil.

En la actualidad el uso de pesticidas, por lo general produce un aumento de las producciones de poco más del 30%, con lo que su uso es totalmente regular. En la Comunidad Valenciana, que ocupa casi un 50% de la Cuenca del Júcar el cultivo de

frutos que requieren de su exportación es principal economía, por lo que el uso de fertilizantes y pesticidas es regular. E ahí que haya una alta probabilidad de encontrar en nuestras aguas alguna de estas sustancias en niveles altos o superiores a los tolerables.

Como hemos explicado en el párrafo anterior la legislación regula el límite máximo de contaminante que se puede encontrar presente en las aguas subterráneas. Pero para las aguas superficiales no está regulado. En el *“Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental”* y en sus anexos (Anexo IV y Anexo V) no regula la sustancia para las aguas superficiales

Por lo que a las aguas subterráneas respecta el *“Real Decreto 1514/2009, de 2 de octubre, por el que se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.”* Sí que regula los niveles de concentración en los que nos podemos encontrar la sustancia, y sí que lo indica de la siguiente manera en su *Artículo 3. Criterios para evaluar el estado químico de las aguas subterráneas y para el establecimiento de valores umbral*

“ 1. Para evaluar el estado químico de una masa de agua subterránea o de un grupo de masas de agua subterránea se utilizarán los siguientes criterios:

a) Las normas de calidad de las aguas subterráneas recogidas en el anexo I.

b) Los valores umbral establecidos, de conformidad con el procedimiento descrito en las partes A y B del anexo II, para los contaminantes, grupos de contaminantes e indicadores de contaminación que se hayan identificado como elementos que contribuyen a la calificación de masas o grupos de masas de agua subterráneas en riesgo de no alcanzar el buen estado químico.

2. Los valores umbral podrán establecerse a nivel de demarcación hidrográfica o de masa de agua subterránea o, en su caso y de acuerdo con lo previsto en la disposición final tercera, a nivel estatal. Los órganos competentes establecerán los valores umbral para los contaminantes, grupos de contaminantes e indicadores de contaminación, de conformidad con lo establecido el apartado 1.b) de este artículo.

3. El establecimiento de valores umbral para las masas de agua subterránea en las que el flujo de agua subterránea cruce la frontera del Estado español estará supeditado a los principios de cooperación establecidos en el Real Decreto 125/2007, de 2 de febrero, por el que se fija el ámbito territorial de las demarcaciones hidrográficas.

4. Los planes hidrológicos de cuenca incluirán la relación de los contaminantes y de los correspondientes valores umbral adoptados en sus respectivos ámbitos

territoriales así como, cuando resulte factible, un resumen con la información reseñada en la parte C del anexo II.

5. Con objeto de proteger la salud pública y el medio ambiente, la lista de valores umbral se modificará cuando se disponga de nueva información relevante que justifique la necesidad de fijar un valor umbral para algún contaminante, grupo de contaminantes o BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO LEGISLACIÓN CONSOLIDADA Página 3 indicador de contaminación, modificar un valor previamente establecido, o volver a introducir un valor umbral anteriormente suprimido.

6. Los valores umbral podrán suprimirse de la relación citada en el apartado 4 cuando las correspondientes masas de agua subterránea dejen de constituir un riesgo de no alcanzar el buen estado químico debido a los contaminantes, grupos de contaminantes e indicadores de contaminación que se tomaron en cuenta para fijar tales valores.

7. Cualquier actuación realizada en relación con los valores umbral en aplicación de lo establecido en los anteriores apartados 5 y 6 se recogerá en la revisión periódica de los planes hidrológicos de cuenca.”

4 Metodología de trabajo.

En este capítulo se habla de la metodología seguida en el presente Trabajo para la consecución de su finalidad.

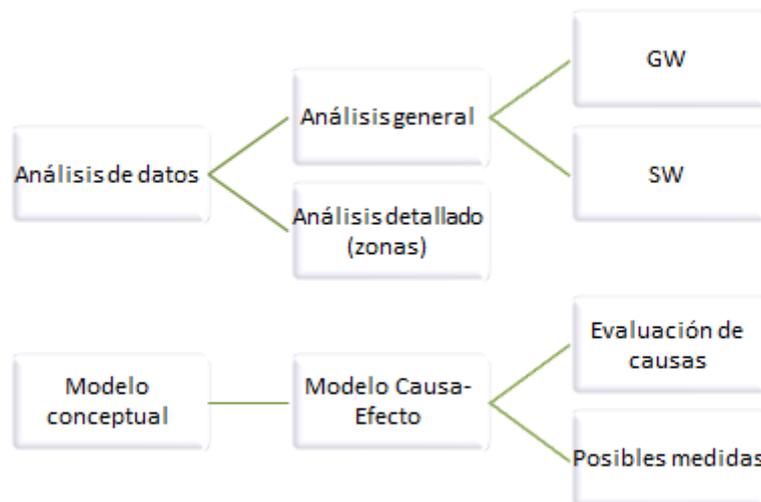


Figura 11. Mapa conceptual del desarrollo del Trabajo.

En primer lugar, se han obtenido unas series de datos temporales, valga la redundancia, obtenidos de mediciones de campo en diferentes puntos de la Demarcación Hidrográfica del Júcar. Se ha observado que en las mediciones han salido valores de Tiabendazol, por lo que se ha llevado al estudio del impacto que esta sustancia genera sobre las aguas de la Demarcación Hidrográfica del Júcar. Después de esta pequeña observación se hace un estudio de las aguas por separado: el de las aguas subterráneas o Ground Water (GW) y el de las aguas superficiales o Surface Water (SW); de manera general se observa por una parte y por la otra el número de medidas que dan positivo en Tiabendazol y las cantidades en las que se dan durante los diferentes periodos de tiempo. Luego, se pasa a analizar por detallado las diferentes zonas afectadas y a evaluarlas por separado, por ver el nivel de afección que tienen, si lo tienen, y poder a priori establecer de dónde procede la sustancia pesticida, en que cantidad se encuentra en el agua y durante cuánto tiempo queda el agua impregnada de ella. De este modo sacaremos las conclusiones de si realmente esa zona está afectada por el pesticida y de si hará falta que se tomen medidas para paliar la situación, siendo la toma de medidas una propuesta que este presente Trabajo propone como posible solución que se podría haber dado en el momento que se tomaron los datos y se desarrolló el seguimiento de la sustancia entre los años 2013 y

2015.

La segunda parte del trabajo y más liviana es establecer un modelo conceptual de lo que está pasando en la Demarcación Hidrográfica del Júcar, establecer una visión general. Establecer a su vez un Modelo Causa-Efecto, identificar en cada zona que causa lo que está pasando y que efecto tiene para los organismos acuáticos presentes, de ahí separamos en el estudio de las causas y dar posibles medidas a las afecciones. Como final, el trabajo concluye con una sencilla conclusión que recoge todo lo visto durante en Trabajo y da unas pinceladas de lo que podría darse cómo líneas futuras.

5 Análisis de datos.

En este apartado como muy bien describe el título se entra en el análisis de las series de datos de los que parte el trabajo para su desarrollo. Primeramente antes de dar comienzo al análisis general de los datos, se muestran en tablas separados por aguas subterráneas y aguas superficiales. Estos datos se encuentran en el Anexo 1.

5.1 Análisis general.

En este análisis general se pasa por el mero análisis de los datos en todas las zonas a su vez, viendo que zonas están afectadas y sacando una primera conclusión a priori. El estudio empieza por las aguas subterráneas y continúa por las aguas superficiales. Ya que según las propiedades de la sustancia, ésta indica que deberíamos encontrarla más por aguas de tipo superficial que por aguas de tipo subterráneo, ya que tiene un coeficiente de adsorción muy alto, se espera que no infiltre a través del suelo si se ha utilizado en campo, pero como es sustancia de post-tratamiento, entonces se espera que sea una sustancia vertida al medio directamente al agua.

5.1.1 Análisis general. Ground Water. (GW).

Para el análisis de las aguas subterráneas se han tomado medidas en diferentes puntos (treinta y seis) de la Demarcación Hidrográfica del Júcar, estos han sido los siguientes: Font del Barret, Manantial de Massalavés, Pozo 2, Pozo 2 - Molino Viejo, Pozo Abastecimiento Fortaleny, Pozo Algadins, Pozo Bateria de Gavarda, Pozo Boltes o Aguas Potables I, Pozo Bovalar nº 10, Pozo Cañars, Pozo Cap del Terme, Pozo CR Realengo, Pozo Cuatro Vientos Norte, Pozo de la SAT Casa Pere, Pozo de los Santos, Pozo El Murtar, Pozo Fuente de la Reina, Pozo Gandia, Pozo La Concepcion, Pozo La Galera I, Pozo La Purísima, Pozo Llano de Cuarte, Pozo Montesol. Urbanización Ausiàs March, Pozo nº 1, Pozo Pedrera, Pozo Plaza de Alfafar, Pozo Polideportivo de Catarroja, Pozo Rafael Martín Sierra, Pozo San Antonio, Pozo San Cristobal, Pozo San Fco. Forneres, Pozo San Onofre, abastecimiento a Quart de Poblet, SANTA RITA, Sondeo Las Salinas, Sondeo Maladicha; de los cuales 5 de ellos han sido los que han dado positivo en Tiabendazol (Figura 12), con unos valores de entre 0.02µg/l y 0.06µg/l, afectando únicamente a dos masas de agua de las 90 que componen la DHJ. (Figura 13)

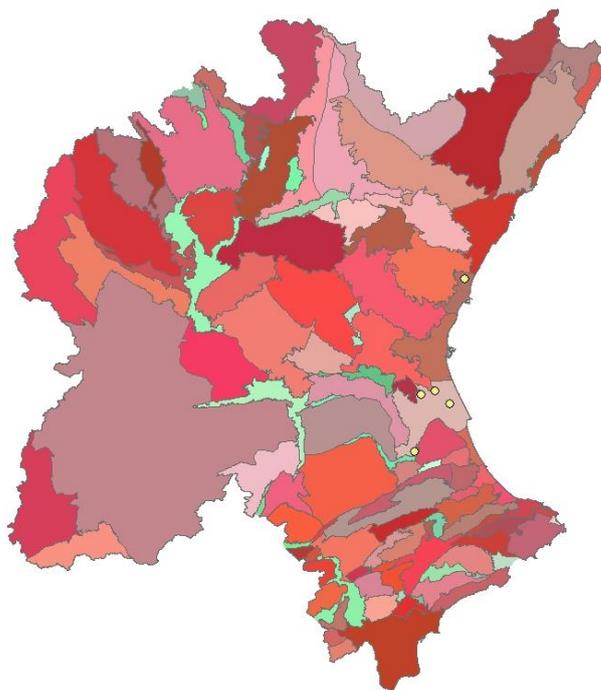


Figura 12. Puntos detectados mostrados sobre las masas de agua permeables (rojos) e impermeables (verdes).

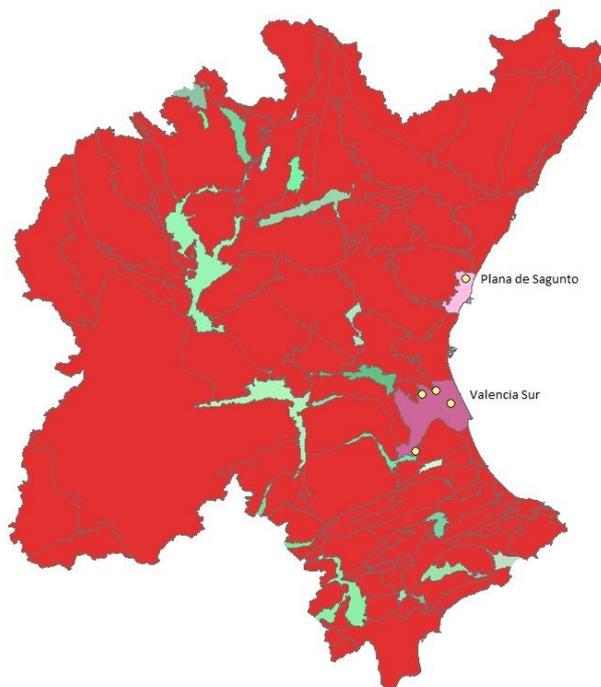


Figura 13. Masas de agua afectadas.

Estos valores quedan por debajo de lo marcado por la legislación vigente, 0.1 $\mu\text{g/l}$ para una única sustancia, por lo que se puede sacar como conclusión que actualmente no es un problema de aguas subterráneas el que se está planteando con esta sustancia, ya

que no hay incumplimientos a nivel sustancia única analizada. Podría ser que en conjunto con otras sustancias quedara presente que se supera el valor de 0.5 µg/l y que se encontrase fuera de lo marcado por la legislación, pero ese no es el objeto del presente estudio. Por lo que, visto que el nivel de afección de la sustancia no es representativo, no va a seguir estudiándose por la parte de las aguas subterráneas.

5.1.2 Análisis general. Surface Water. (SW).

De igual modo, por la parte que le toca a las aguas superficiales, éstas se han estudiado a partir de las mediciones de treinta y siete puntos de control medidos entre 2013 y 2015, los cuales se citan a continuación: Villastar, Acequia de Piteres, Torre Nostra, Pantanet de Santa Quiteria, Paraje Clot de la Mare de Deu, Paraje Clot de la Mare de Deu, Barranco Carraixet, Alboraya, Aguas abajo desembocadura Barranco Mandor, Acequia de Moncada, Río Magro, aguas abajo Turís, Catarroja-Entrada Albufera, Azud del Repartidor, Acequia de la Font de la Rambleta, aguas abajo Albal, Acequia del Oro antes del cruce con la acequia del Rivaç, Bco. Picassent, Playa de Alcalá del Júcar, Acequia Antigua La Reina, Acequia Azarbe Sollana en Albufera, Azud de Sueca-Fortaleny, Río Magro en Alcudia de Carlet, Acequia Nova de Silla, Azud de la marquesa, Huerto de Mulet, Río Arquillo, aguas abajo Albacete, Río Júcar en Castelló de la Ribera, Azud Río Albaida, Senyera, Barranco Barxeta, aguas abajo de Carcaixent, Alzira- Río Verde, Benimuslem, Núcleo de Alzira, Río Cãñoles entre Canals y Xátiva, Montaberner, aguas arriba embalse Bellús, Acequia del Rey en Caudete, Muro de Alcoy, Tibi, aguas arriba embalse Tibi, Barranco de Ibi, aguas abajo de Ibi, Río Vinalopó - Colonia de Sta Eulalia, Monóvar; de los cuales 32 son los que dan positivo en este caso, con valores de entre 0.01 a 42 µg/l (Tabla 1).

Sistemas afectados	Puntos detectados	Fechas de medida
Cenia-Maestrazgo	1	10/2013-12/2015
Mijares	2	10/2013-12/2015
Turia	4	10/2013-12/2015
Júcar	21	10/2013-12/2015
Vinalopó	4	10/2013-12/2015

Tabla 2. Sistemas afectados y número de puntos positivos.

A continuación se muestran los puntos señalados como positivos en los diferentes sistemas de explotación en los que se encuentra dividida la Demarcación Hidrográfica del Júcar:

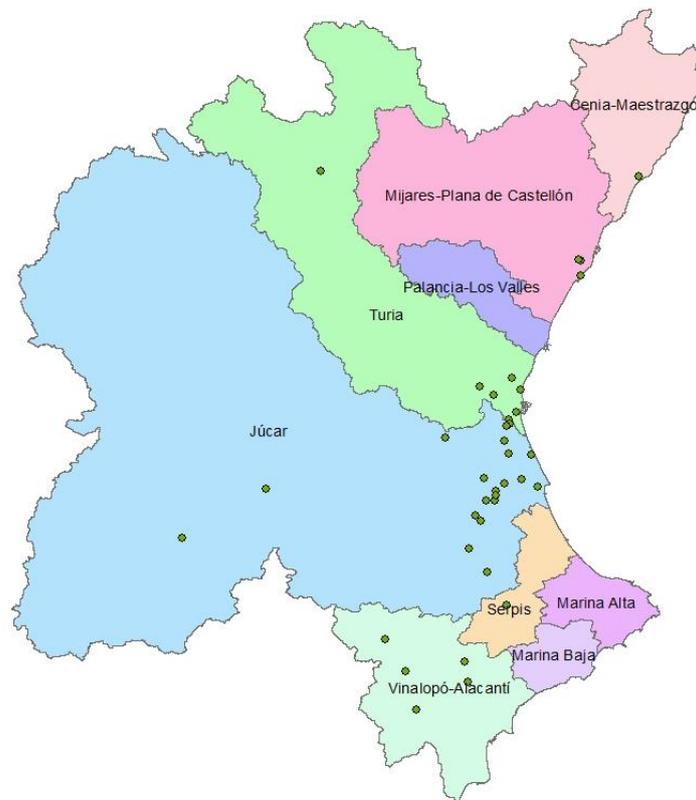


Figura 14. Puntos positivos sobre los sistemas de explotación de la DHJ.

Como se puede observar en la figura, las medidas afectan a las zonas de explotación de Cenia-Maestrazgo, Mijares, Turia, Júcar, Serpis y Vinalopó. Así pues pasan a ser analizadas en detalle, si la magnitud de la medida lo requiere, en el apartado siguiente. También cabe añadir que como primera conclusión del apartado de aguas superficiales, en prácticamente todos los lugares que se mide superficialmente se detecta el contaminante en una u otra concentración, pero está presente.

5.2 Análisis de detalle de datos.

En este apartado se van a estudiar en detalle las zonas de detección del contaminante en mayor medida, estas zonas serán las siguientes:

Subsistema Mijares: RIO MIJARES.

Subsistema Turia: BARRANCO DEL CARRAIXET, RIO TURIA.

Subsistema Júcar: ACEQUIA AZARBE EN SOLLANA L'ALBUFERA, TRAMO FINAL DEL JUCAR: RIO JUCAR, RIO MAGRO, RIU VERT O ULLAL, BARRANC DE BARCHETA, RIO ALBAIDA, RIO CAÑOLES.

Subsistema Vinalopó: RIO VINALOPO, BARRANCO DE IBI, RAMBLA DEL ANGOSTO O BARRANCO DEL INFIERNO.

Siempre, durante el apartado se va a hacer referencia a las aguas superficiales, ya que en apartados anteriores se ha llegado a la conclusión de que no se trata de la problemática de aguas subterráneas con lo que respecta al estudio del Tiabendazol.

5.2.1 Análisis de detalle de datos. Subsistema Mijares.

Más concretamente nos centramos en un tramo del río Mijares, en el tramo que existe desde el punto de “Aguas abajo de Almassora” hasta la desembocadura.

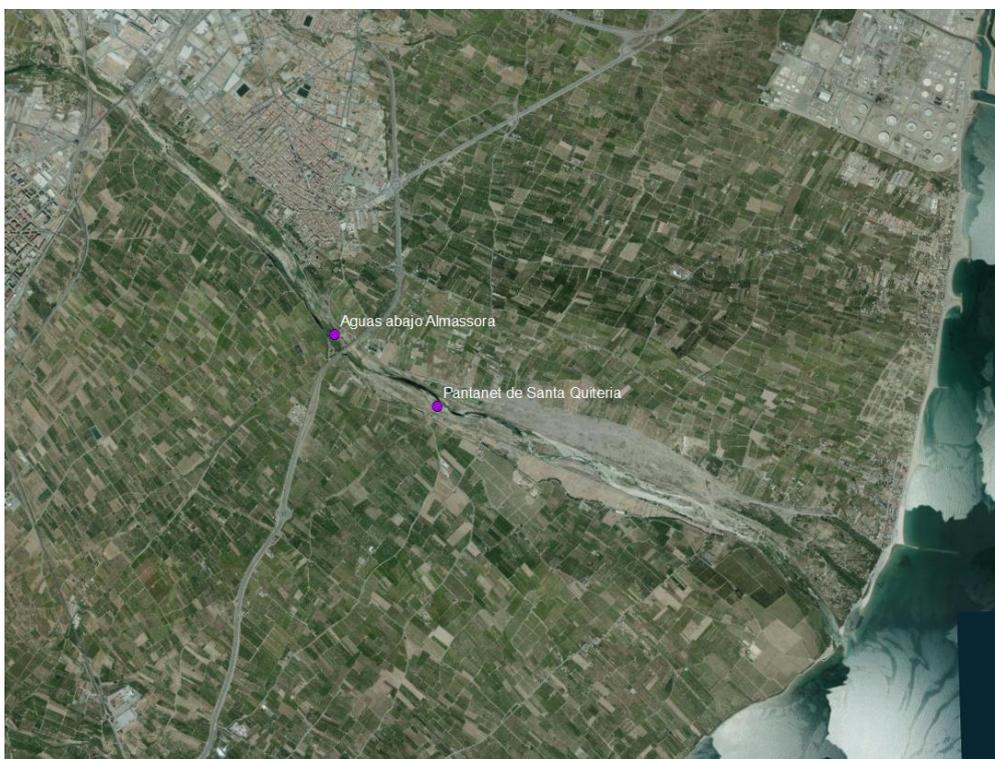


Figura 15. Detalle de los puntos de medida en río Mijares.

Mediante el tratamiento de los datos obtenidos por las mediciones en estos puntos, se han creado unas gráficas de los datos superpuestos durante los tres años de medidas para comprobar si existen patrones estacionales evidentes del uso del pesticida, ya que éste se usa en especial en los cultivos de cítricos, cabe la posibilidad de que haya una respuesta en el agua a la estacionalidad del uso de este, haciéndolo coincidir con las campañas de recolección de las diferentes clases de frutas para las que luego está empleado junto con los lavados y encerados dentro de las cooperativas agrícolas, para su almacenaje y transporte o para su almacenaje y maduración en cámara.

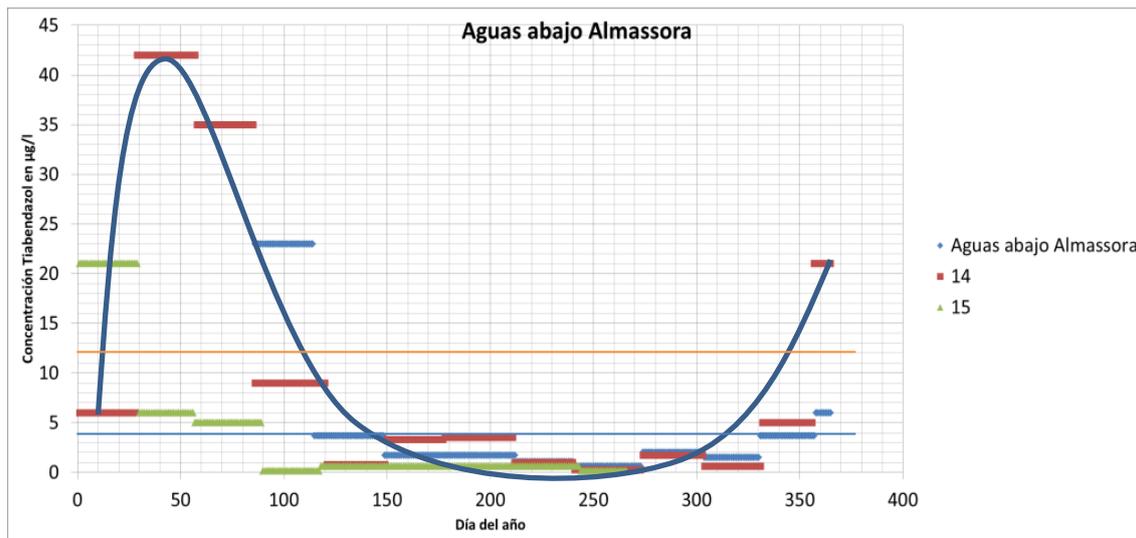


Figura 16. Gráfica concentración vs Día del año. Mijares.

En la gráfica se representan las diferentes concentraciones de la sustancia medidas en los diferentes días del año. La línea azul horizontal señala la mediana de los datos y la línea naranja señala la concentración para la cual, si los organismos acuáticos presentes en la zona quedan expuestos más de 21 días sufren de toxicidad crónica. Luego, la línea “imaginaria” curva de color azul oscuro señala la oscilación de los datos durante el año. Los datos en azul son los recogidos durante 2013, en rojo durante 2014 y en verde durante 2015. A partir de esta gráfica, el resto siguen las mismas reglas para la representación de los datos.

Cómo se puede apreciar en la gráfica, sí existe un problema de toxicidad crónica para los organismos presentes en el agua, pues quedan expuestos a niveles superiores a los 12µg/l durante un período de tiempo superior a los veintiún días, pero analizando el siguiente punto de medida situado aguas abajo se puede realizar una segunda observación.

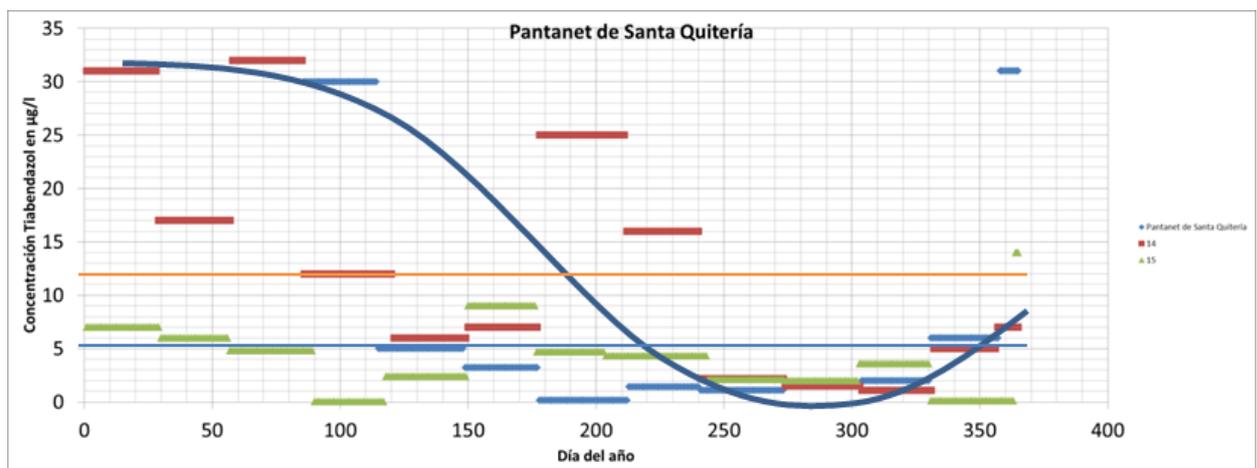


Figura 17. Gráfica concentración vs día del año. Mijares, pantanet de Santa Quitería.

Y es que la curva imaginaria se alarga de algún modo, por lo que si se analiza ese corto tramo de río entre dos puntos se descubre una EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales), la cual se da por supuesto que realiza vertidos al río Mijares. En conclusión, la EDAR realiza vertidos de aguas con Tiabendazol al río Mijares, y por lo cual es agua que proviene en parte del tratamiento de las frutas en cooperativas.



Figura 18. Detalle EDAR situada entre puntos de medición. Mijares.

El resultado del alargue de la curva e incremento de la mediana no sólo confirma que se trata de que la EDAR, situada entre estos dos puntos, realiza vertidos en los que participa el Tiabendazol, sino que resulta más perjudicial para los organismos acuáticos dado que el periodo de afección supera el medio año.

5.2.2 Análisis de detalle de datos. Subsistema Turia.

En el subsistema Turia los datos nos muestran niveles muy por debajo de los 12µg/l como se puede observar en la tabla siguiente en la que se describen los puntos con sus valores máximos, medios y mínimos.

Nombre Punto de Control	Valor Promedio	Valor Máximo	Valor Mínimo
Barranco Carraixet, Alboraya	0,03	0,05	0,02
Aguas abajo desembocadura Barranco Mandor	0,03	0,06	0,01
Acequia de Moncada	0,06	0,47	0,01
Catarroja-Entrada Albufera	0,02	0,02	0,01
Azud del Repartidor	0,03	0,11	0,01
Acequia del Oro antes del cruce con la acequia del Rivaç	0,92	1,50	0,35

Tabla 3. Valores de concentración en puntos del subsistema Turia.

Y la siguiente figura muestra los puntos de control:

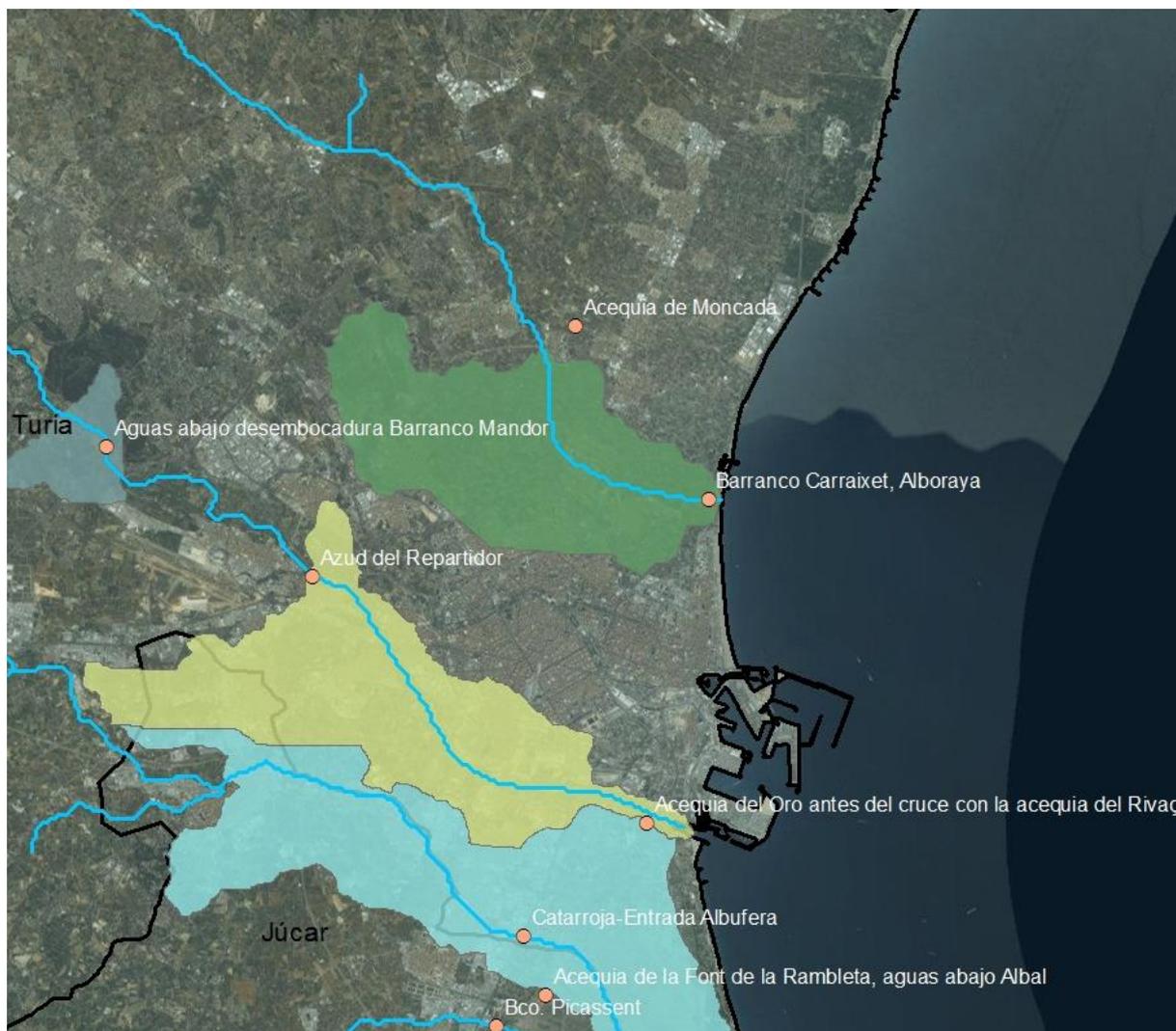


Figura 19. Detalle de los puntos de medida en subsistema Turia.

Los valores máximos, se han dado en un día de medida y lo marca el punto de la Acequia del Oro, con lo que se puede deducir que el río Turia no se encuentra contaminado por Tiabendazol durante la fase de medida, ni por su vertido por cooperativas.

5.2.3 Análisis de detalle de datos. Subsistema Júcar.

En este sub apartado se analiza el subsistema Júcar en dos partes, ya que son las que más representación de la sustancia pesticida tiene, los puntos del pantano de María Cristina son de valores muy bajos también por lo que no afectan al medio en

concentraciones tan bajas ni a los organismos acuáticos que son los más susceptibles al medio acuático.

Por lo que empezamos por la parte del lago de L'Àlbufera, que queda al sur de la ciudad de Valencia y forma parte de la red de humedales protegidos RAMSAR.



Figura 20. Detalle del punto de Acequia Azarbe. L'Àlbufera de Valencia. Júcar.

Se ha observado un pico de 11 $\mu\text{g/l}$, que no ha sido constante en las mediciones y sólo se ha dado un año. Pero puede indicar que el uso de la sustancia puede haber sido mayor ese año, o que el caudal medido era menor. El caso es que al igual que pasaba en el tramo del río Mijares, en este tramo también existe una EDAR antes del punto de medida, por lo que se prevé que los valores que aparecen en las tablas del "Anexo 1. Listado de datos" sean provocados por el vertido también de dicha sustancia al agua a través de una EDAR.

Seguidamente, se analiza el tramo final de río Júcar, del que se muestra su eje principal a partir de la localidad de Castellón de la Ribera aguas abajo:

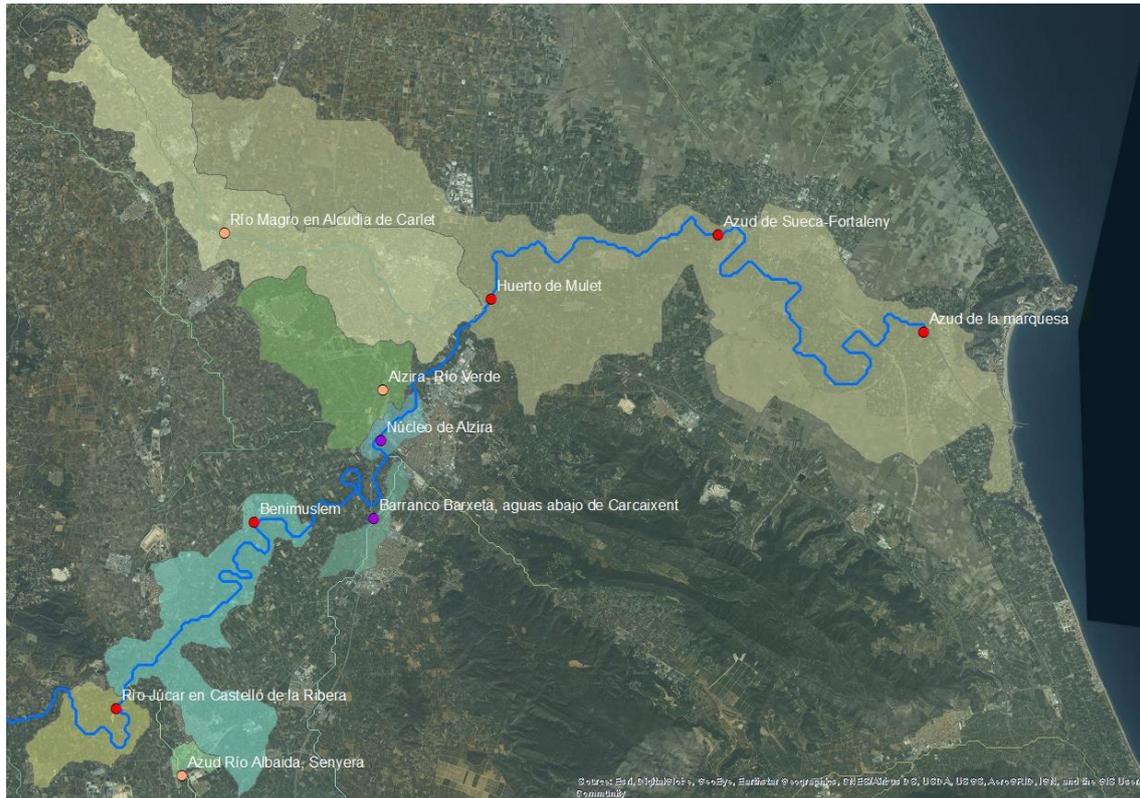


Figura 21. Detalle puntos de medida. Júcar.

Seis puntos son los que forman el eje principal del tramo final que analiza el presente estudio. Se han representado los puntos en un eje de distancias, y en otro se han representado las medidas tomadas de estos puntos en niveles medios, máximos y mínimos, como se puede ver a continuación en la siguiente gráfica. En la imagen anterior se ven representados, junto a otros, tomados en afluentes al mismo río y con sus Sub cuencas hidrográficas también representadas.

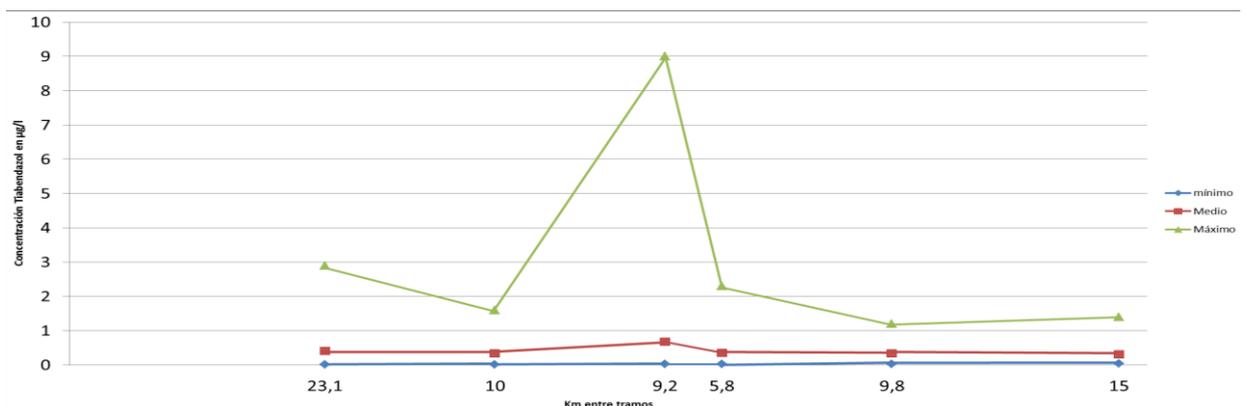


Figura 22. Gráfica de concentración vs recorrido del eje principal del río Júcar. Júcar.

Como se observa, la gráfica tiene un pico visible en el punto de “Núcleo de Alzira”, justo antes del punto hay un afluente, y antes del afluente hay una EDAR grande que es la que vierte las aguas depuradas de la ciudad de Alzira y de Carcaixent, pero los datos muestran que en el punto del afluente existe en un año de medida un pico alto

5.2.4 Análisis de detalle de datos. Subsistema Vinalopó.

Para el subsistema Vinalopó se han analizado también los puntos del eje principal del cauce (que son los puntos más significativos), y se han observado niveles en la concentración muy bajos con un patrón estacional distinto. Primero, el río no es caudaloso, pues si la concentración es baja, es que aguas debajo de los puntos de control de la sustancia ésta estará ya totalmente diluida por el medio acuoso en el que se encuentra. Segundo, el patrón estacional observado coincide con el uso del pesticida en las plantas que dan el fruto de la uva en dos tratamientos, uno sobre la propia planta a edad temprana y otro sobre la fruta para evitar su podredumbre durante la maduración en la propia planta previa recolección. El pesticida supuestamente llega al cauce por escurrimiento a través de la superficie de la cuenca, ya que este no es volátil y además no infiltra.



Figura 24. Detalle puntos de medida. Vinalopó.

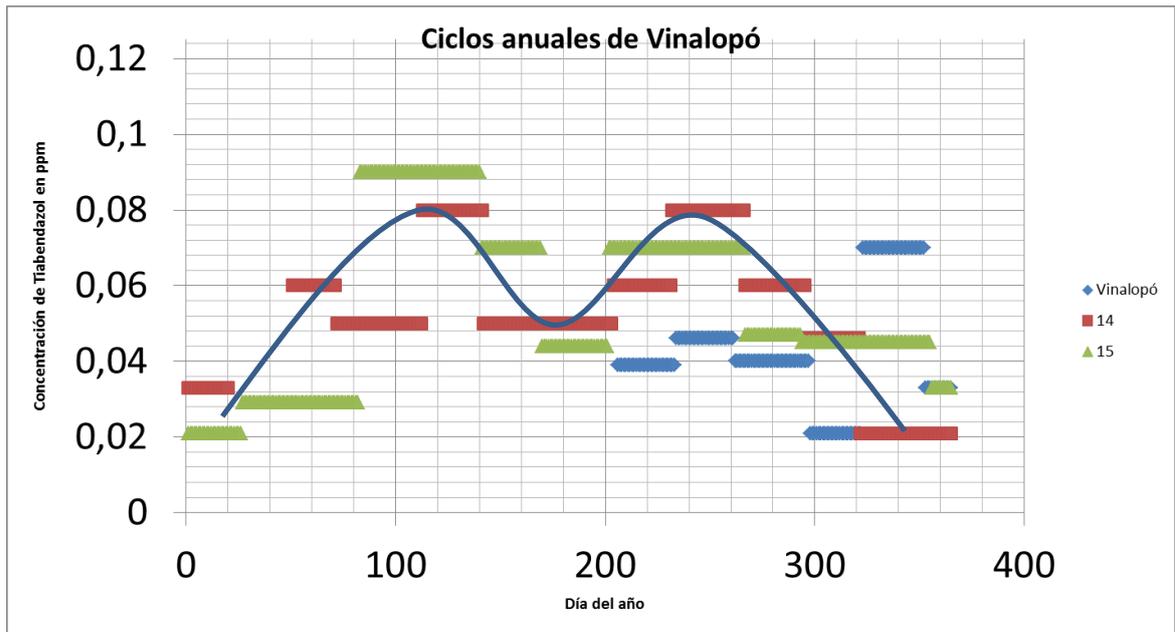


Figura 25. Gráfica concentración vs Día del año. Vinalopó.

6 Modelo Conceptual.

En este capítulo se hace un breve resumen de lo visto en el estudio, y se deja claro todo lo visto hasta ahora para que sea de mejor comprensión a modo de conceptos concretos y concisos.

El Tiabendazol, sustancia pesticida que actúa como pesticida, se usa en las cooperativas como tratamiento para evitar la podredumbre temprana de la fruta a efectos comerciales. Éste es tóxico para organismos acuáticos en las siguientes proporciones: $12\mu\text{g/l}$ crónica a 21 días y $550\mu\text{g/l}$ letal a 72 horas; y se ha encontrado en puntos medidos en aguas de la Confederación Hidrográfica del Júcar. Se ha detectado concretamente en aguas subterráneas en 5 de los 36 puntos de control con valores menores a $0,06\mu\text{g/l}$, y en aguas superficiales en 32 de los 37 puntos de control repartidos entre: Castellón, Valencia, Alicante y Albacete; con valores muy variables.

Luego, a modo de resumen, en el río Mijares al paso de la localidad de Almassora se encuentra con niveles superiores a los que provocan toxicidad crónica durante más de 100 días al año con periodos estacionales, con lo que los organismos acuáticos de la zona sufren de, valga la redundancia, toxicidad crónica gracias al agua tóxica que introducen las cooperativas que tratan la fruta, a través de las EDARs. En el Júcar se explica algo parecido pero con más componentes, se aclara con una imagen.

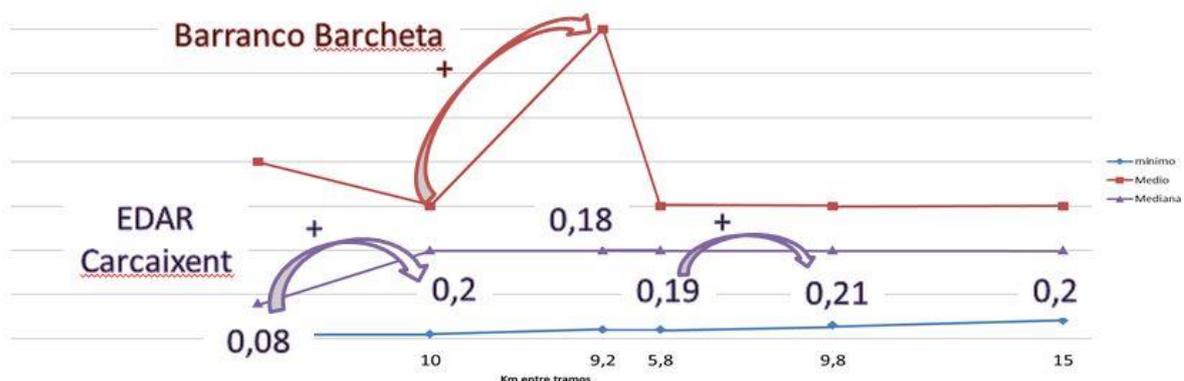


Figura 26. Concepto de la variación de concentración a lo largo del tramo del río Júcar.

El valor de la mediana durante el recorrido del río aumenta considerablemente gracias a los vertidos de las aguas de la EDAR de Carcaixent, pero el aumento de los valores medios lo aporta el afluente del “Barranco Barcheta”, con lo que la conclusión es que el río Júcar sigue un patrón estacional de variabilidad de concentraciones de Tiabendazol en el agua que viene de contaminación por cooperativas. Y por último, observar que tanto el río Turia como el Vinalopó no hay contaminación por

cooperativas, y que en L'Àlbufera se sabe que hay Tiabendazol pero su concentración resulta insignificante debido al inmenso volumen que abarca este lago.

7 Medidas.

Las medidas que podrían emplearse para la resolución o para paliar los resultados de la contaminación por Tiabendazol en la Confederación Hidrográfica del Júcar podrían ser alguna de las siguientes.

7.1 Métodos de oxidación avanzada cómo la descontaminación fotocatalítica.

Las técnicas avanzadas de oxidación, como se comentó en el Capítulo 1, suponen una alternativa eficiente para el tratamiento de sustancias tóxicas no biodegradables. Entre estas técnicas, la fotocatalisis heterogénea se basa en la producción de radicales hidroxilo, con un poder altamente oxidante, mediante la activación de un sólido semiconductor, que actúa como fotocatalizador. Entre los sólidos más empleados se encuentra el dióxido de titanio.

Las conclusiones generales deducidas a partir de los resultados obtenidos en este capítulo se enumeran a continuación:

- La adición de hasta un 4% p/p de GO al catalizador EST-1023t produce un efecto positivo sobre la actividad del mismo. Porcentajes mayores de GO supusieron un efecto perjudicial.
- Entre los distintos soportes magnéticos estudiados: ferromagnetita (Fe_3O_4), GO magnético (GO-M) y $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$, el soporte más inerte fue $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$. Con este soporte, la proporción óptima de TiO_2 : $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ fue de 1.5:1.
- Se observa lixiviación de hierro, que depende del tiempo que el catalizador magnético se encuentre en agitación en el medio acuoso, así como del pH y de la presencia de irradiación UV.
- El catalizador magnético TiO_2 : $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ puede emplearse en lo que sería un proceso de foto-Fenton heterogéneo, obteniéndose buenos resultados para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con el fungicida imazalil.
- La reutilización de los catalizadores es posible, ya que se mantiene una elevada eliminación de imazalil tras varios ciclos.

7.2 Montmorillonitas modificadas para retención de pesticidas.

Las arcillas son materiales que por su versatilidad y abundancia fueron milenariamente utilizados en diversas aplicaciones. Con el desarrollo del conocimiento científico, se pudo asignar a ciertas características físico-químicas sus propiedades específicas y además introducir modificaciones en su estructura con el objetivo de optimizar su aplicabilidad.

Las principales características de las montmorillonitas son su gran superficie específica y capacidad de intercambio catiónico que las convierte en excelentes adsorbentes de especies catiónicas. Para mejorar su capacidad de adsorción de especies orgánicas (neutras o aniónicas), se postula someterlas a procesos de intercambio catiónico con aminos alquílicos o metales de transición para generar nuevos sitios activos. La gran actividad agrícola y, en particular, la frutícola, genera grandes volúmenes de efluentes conteniendo distintas moléculas orgánicas que en general son mezclas de fungicidas y detergentes. Antes de su disposición por vertido en aguas naturales, es recomendable tratar estos efluentes para remover posibles contaminantes. En ese sentido, la adsorción es una vía sencilla y económica y el uso de montmorillonitas naturales y modificadas una posibilidad con gran potencialidad.

7.3 Eliminación de pesticidas mediante tecnología MBR y adsorción por carbón activo.

En condiciones de SBR trabaja a un MLSS de 800 mg/l. En la puesta en marcha de la configuración MBR se consigue concentrar hasta un MLSS de 8.000 mg/l en un periodo de 20 días. Puesto que con el sistema de ultrafiltración no se escapan sólidos, se consigue una concentración de los mismos muy rápida. La tecnología MBR consiste en un reactor biológico y una unidad de membranas de PVDF con un corte de poro correspondiente a ultrafiltración, en concreto de 0,02 μm . Esta unidad de ultrafiltración se dispone externa al reactor biológico. La separación de los sólidos suspendidos del agua tratada se lleva a cabo mediante una separación física de ultrafiltración. De este modo se asegura la obtención de aguas libres de sólidos y desinfectadas.

Características del cassette MBRable de membranas instalado:

- 1.-Tipo y configuración de las membranas: Fibra hueca sumergidas externas.
- 2.-Superficie de las membranas: 100 m².
- 3.-Tamaño de corte del poro: 0,02 μm .

4.-Disposición de las membranas: horizontal

5.-Colector de aspiración y de contralavado: doble.

6.-Desgasificador.

7.-Sistema de boquillas para realizar la limpieza física de las membranas.

8.-Vibración de las membranas.

9.-Colector de aire en el bastidor.

10.-Permite aislar cada módulo de membranas.

8 Líneas Futuras.

Para una futura vigilancia de la sustancia, o del conjunto de sustancias que suelen aparecer en las mediciones realizadas, sería conveniente establecer un programa de medidas a las salidas de las EDAR en las que se han encontrado concentraciones altas del pesticida:

- Vora Riu
- Almassora
- Alzira-Carcaixent
- Algemesí
- Albufera Sur

Realizar mediciones entre las fechas de subidas y bajadas del Tiabendazol, tal como muestran los patrones estacionales, y en los puntos de mayor conflicto. Así mismo estudiar el costo de la implementación de la Oxidación en las Cooperativas o las propias EDARs que reciban mayor caudal de residuales de Cooperativas que trabajen con tratamientos post-cosecha. De este modo se controlarán en mayor medida los vertidos de efluentes de tóxicos a las aguas de la Confederación Hidrográfica del Júcar.

9 Referencias.

- Academia Española de Dermatología y Venereología., J., Miranda Romero, A., Muñoz Fernández-Lomana, C., Mariscal Polo, A., Torrero Antón, M., & García Muñoz, M. (2007). *Actas dermo-sifiliográficas. Actas Dermo-Sifiliográficas* (Vol. 92). Elsevier España, Place of publication not identified. Recuperado a partir de <http://www.actasdermo.org/es/larva-migratoria-cutanea-tratamiento-topico/articulo/12003945/>
- AGUAS RESIDUALES - www.ozonodecalidad.es. (s. f.). Recuperado 27 de julio de 2017, a partir de <http://www.ozonodecalidad.es/272560988>
- Calendario de recolección de los cítricos cultivados en España. (s. f.), 49.
- Catàleg de metadades - Institut Cartogràfic Valencià. (s. f.). Recuperado 27 de julio de 2017, a partir de <http://catalogo.icv.gva.es/geonetwork/srv/spa/catalog.search;jsessionid=71131A675B856E40EA5D2A3B50ED0F28?id=3768#/home>
- Conservantes alimentarios - ES. (s. f.). Recuperado 27 de julio de 2017, a partir de <https://www.drmarcofranzreb.com/blog/2006/03/07/conservantes-alimentarios/>
- Corporación Universitaria Lasallista., J. A., Garcés Giraldo, L. F., & Cruz Castellanos, A. F. (2004). *Revista Lasallista de investigación. Revista Lasallista de Investigación* (Vol. 4). Corporación Universitaria Lasallista. Recuperado a partir de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1794-44492007000100002&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- Cruz, A. O., Membrane, E., & Invesquia, I. (s. f.). Eliminación de pesticidas en las aguas residuales de un almacén post-cosecha mediante la tecnología MBR y adsorción por carbón activo, 1-4.
- E233 - Tiabendazol - Aditivos Alimentarios. (s. f.). Recuperado 27 de julio de 2017, a partir de <http://www.aditivos-alimentarios.com/2014/01/e233-tiabendazol.html>
- Formulaciones, N., & Albendazol, G. D. E. (1994). No Title.
- Formulados, M. C. Y. (2017). Descripción de la sustancia, 5-7.
- Gamba, M. (2017). Montmorillonitas modificadas para la retención de pesticidas

poscosecha (imazalil y tiabendazol).

- Gupta, M., & Gupta, M. (1990). Effect of ascariasis upon nutritional status of children. *Journal of tropical pediatrics*, 36(4), 189-191.
- Hidalgo, L. (s. f.). La Podredumbre Gris De Las Uvas. *Hojas Divulgadoras del Ministerio de Agricultura, Núm. 1-78*, 15. Recuperado a partir de http://www.magrama.gob.es/ministerio/pags/biblioteca/hojas/hd_1978_01.pdf
- La Guía SATA | Guía para la Protección y Nutrición Vegetal. (s. f.). Recuperado 27 de julio de 2017, a partir de <http://www.laguiasata.com/home>
- Legislación consolidada. (s. f.). Recuperado a partir de http://www.dogv.gva.es/auto/dogv/docvpub/rlgv/1992/L_1992_02_ca_L_2012_10.pdf
- Memoria 2015. (s. f.). Recuperado 27 de julio de 2017, a partir de <http://www.chj.es/es-es/Organismo/Memoriasdeactuaciones/Paginas/Memoria2015.aspx>
- Morera, I. (2015). Identificación de principios activos de plaguicidas en frutas, hortalizas y granos básicos en Costa Rica: Una propuesta para la implementación de nuevas metodologías de análisis. *Revista Pensamiento Actual, UCR*, 15(25), 155-171.
- Pareja Fernández de la Reguera, J. A. (2002). Tesis Doctoral. Recuperado a partir de <http://digibug.ugr.es/bitstream/10481/931/1/16080889.pdf>
- PRESENTACION. (s. f.).
- Santiago García, D. E., & Esther, D. (2015). Descontaminación fotocatalítica de aguas post-cosecha de productos hortofrutícolas, contaminadas por fungicidas. Recuperado a partir de <https://acceda.ulpgc.es:8443/handle/10553/17449>
- Situación ambiental de la Cuenca Hidrográfica del Júcar | Margalló Ecologistes en Acció d'Elx. (s. f.). Recuperado 27 de julio de 2017, a partir de <http://www.margallo.org/situacion-ambiental-de-la-cuenca-hidrografica-del-jucar/>
- Textar® Extra. Sanidad de frutas y hortalizas. (s. f.). Recuperado 27 de julio de 2017, a partir de <http://www.tecnidex.es/product/229778/textar®-extra>
- Tiabendazol - Wikipedia, la enciclopedia libre. (s. f.). Recuperado 27 de julio de 2017, a partir de <https://es.wikipedia.org/wiki/Tiabendazol>

- Williams-Blangero, S., VandeBerg, J. L., Subedi, J., Aivaliotis, M. J., Rai, D. R., Upadhayay, R. P., ... Blangero, J. (2002). Genes on chromosomes 1 and 13 have significant effects on *Ascaris* infection. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99(8), 5533-8. <https://doi.org/10.1073/pnas.082115999>
- Zhong, X.-D., Fu, D.-S., Wu, P.-P., Liu, Q., Lin, G.-C., Cao, S.-H., & Li, Y.-Q. (2014). Rapid fluorescence spectroscopic screening method for the sensitive detection of thiabendazole in red wine. *Analytical Methods*, 6(18), 7260. <https://doi.org/10.1039/C4AY00991F>

