

## RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN EL MEDIO ACUATICO

Fernando López de Sagredo

Uno de los principales problemas medioambientales tanto en Europa como en U.S.A., que se materializa en la década de los ochenta, es la defensa de la calidad de las aguas subterráneas o superficiales, presumiblemente contaminadas por productos entre los cuales están los fitosanitarios utilizados en el control de las plagas que parasitan las plantas cultivadas, mermando su producción.

Gracias al esfuerzo del hombre en el control químico de estos y otros parásitos de los animales, disfrutamos los países desarrollados de un bienestar excepcional, que no es ni será, un regalo o maná caído del cielo y ese bienestar tenemos obligación de generalizarlo, evitando eso sí, toda agresión indiscriminada al medio ambiente.

La agricultura y la ganadería desde su implantación en el Neolítico, han ejercido un efecto impactante, alterando ecosistemas básicos, al sustituir especies endémicas, por otras cultivadas más débiles, que exigen para producir alimentos, una protección mecánica y química.

Sin retroceder en los logros conseguidos, por los que se han dotado a gran parte de la población humana de una alimentación racional y equilibrada, es necesario proteger entre otras cosas, la calidad del agua superficial y subterránea.

Para proteger este valioso recurso, imprescindible en la vida terrestre, patrimonio de futuras generaciones, hay que estimular el uso de prácticas competentes en la gestión agrícola, para minimizar la presumible presencia de cualquier producto contaminante, en nuestro caso, fitosanitarios.

Y es a estos productos fitosanitarios a los que me voy a referir casi en exclusiva, aunque hay que decirlo y aclarar que dentro de las sustancias indus-

triales, comprenden una muy pequeña parte del total de los que contaminan las aguas, incluso también a su vez, dentro de los atribuibles a la agricultura y ganadería. No olvidemos, estiércoles, purines, restos animales y vegetales con microorganismos indeseados, residuos de industrias agrarias, alpechines, detergentes, metales pesados, etc., etc.

Para muchos, y éste es el criterio contemplado por la Comisión de la CEE que elaboró la Directiva 80/778 por la que se regula la calidad de las aguas potables, dichas aguas no requieren tratamientos fitosanitarios para su producción por lo cual el residuo de tales productos debe ser cero ó prácticamente cero, ya que se fija como concentración admisible máxima (C.A.M.) un residuo de 0,1 ppb o su equivalente 0,1 µgr/litro para cada producto y 0,5 ppb para la mezcla de varios de ellos.

Ahora bien, no olvidemos que es evidente su necesario e imprescindible empleo hasta el momento, para obtener suficientes alimentos con los que se pueda alimentar racionalmente a los más de 4.500 millones de habitantes que pueblan el mundo y de los cuales casi el 50% pasan hambre y muchos también sed.

Este punto de vista más real, se contrapone al anterior y es el contemplado por otros países y organizaciones entre las cuales está la OMS, quienes consideran que la detección y la presencia de ciertas sustancias químicas en el agua, sustancias imprescindibles para el desarrollo, no implica necesariamente un riesgo para la salud pública.

Existe y es poco conocida, una extensa base de datos sobre las características físico-químicas, toxicológicas y de metabolización de los productos químicos de uso agrícola, así como estudios de evaluación de sus riesgos que se exigen y utilizan para conceder la homologación y autorizaciones de comercialización de cada sustancia, que sirven también para evaluar el nivel de riesgos para la salud humana según el grado de exposición y penetración en los animales.

El riesgo es pues función de dos parámetros, la exposición o penetración y la toxicidad del producto, dicho de otra forma, la concentración en el agua y su perfil o comportamiento toxicológico propio de cada producto según su estructura química.

La citada Directiva de la CEE, cubre una amplia gama de sustancias peligrosas y es de resaltar que mientras todos los plaguicidas, como se ha dicho, aunque de muy distinta naturaleza, composición y efecto toxicológico, los clasifican como un grupo simple y fija una única C.A.M. de 0,1 µgr/litro, otras

sustancias químicas tienen diferentes C.A.M. entre sí, e iguales a los fijados por la OMS. Por ejemplo valorados en µgr/litro:

Producto	C.A.M. de la CEE	C.A.M. de la O.M.S.
Antimonio	10	10
Arsénico	50	50
Cadmio	5	5
Cromo	50	50
Cianuro	50	50
Mercurio	1	1
Níquel	50	50
Plomo	50	50
Selenio	10	10

Situación más razonable y científica que la aplicada a los productos fitosanitarios y como justificación de ello, se transcriben en un cuadro las tolerancias fijadas por la O.M.S. en función de la toxicidad crónica de cada producto y los de la C.E.E. (ver página siguiente).

Este cuadro, evidentemente anticuado, ya que la mayoría de los compuestos clorados que en él figuran, ha prohibido su empleo la CEE, se está completando por los países y organismos que de momento han adoptado los C.A.M. en función del perfil toxicológico crónico de cada producto.

Para obtener los respectivos C.A.M. se aplica un coeficiente (entre el 1 y 20%) de su Ingestión Diaria Admisible (I.D.A.) como fracción de consumo diario aceptable de agua, considerando a la vez que una persona de 70 Kg. bebe diariamente 2 litros de agua/día.

Como EJEMPLO supongamos:

Un producto con un IDA = 0,025 mg/Kg/día.

Fracción aplicable 10% del IDA en el agua.

$$\text{CAM} = \frac{10 \times 0,025 \text{ mg/Kg/día}}{100} \times \frac{70 \text{ Kg}}{2 \text{ l/día}} = 0,09 \text{ mg/litro equivalente a } 90 \text{ µgr/litro.}$$

La fracción es variable, según la naturaleza del producto y así la O.M.S. aplica:

1% cuando el producto es bioacumulativo.

10% cuando el producto no es bioacumulativo.

Esta situación de discrepancias, en la que países de la CEE no están de acuerdo con los CAM por ella fijados, ha provocado discusiones entre ellos, elevándose a la Comisión una propuesta de modificación del Parámetro 55 por la que el 0,1 µg/litro fijado para todos los plaguicidas individualmente, sólo sirva como indicador de riesgo potencial de contaminación. En caso de que se supere en un análisis de agua para un producto, se adoptará el CAM calculado por la OMS y si no existiese, el que se obtenga por el mismo sistema utilizando su perfil toxicológico específico.

Una vez calculado y aceptado dicho CAM, sustituiría para ese producto el 0,1 µg/litro.

<i>Producto</i>	<i>C.A.M. O.M.S</i>	<i>C.A.M. C.E.E.</i>	<i>Relación O.M.S./C.E.E</i>
Alaclor	0,3*	0,1	3
Aldrín / Dieldrín	0,03	0,1	0,3
Atrazina	2,0*	0,1	20
Bentazon	25	0,1	250
Clordano	0,3	0,1	3
2,4 D	100	0,1	1000
DDT	1	0,1	10
HCB	0,01	0,1	0,1
Heptacloro (epoxi)	0,1	0,1	1
Lindano	3	0,1	30
MCPA	0,5*	0,1	5
Metoxyclor	30	0,1	300
Metolaclor	5*	0,1	50
Molinato	7*	0,1	70
Pendímetalina	17*	0,1	170
Propanil	170*	0,1	1700
Piridato	60*	0,1	600
Simazina	17*	0,1	170
Trifluralina	170*	0,1	1700

(\*) Establecidos por la Oficina Regional de la O.M.S. para Europa.

## SITUACION DE LA CONTAMINACION EN ALGUNOS PAISES

Superados en determinados países desarrollados, los problemas económicos y técnicos que un aceptable control de las aguas exige, ya que es preciso disponer de material analítico muy preciso (por debajo de +/- 0,01 µg/litro), personal entrenado, métodos analíticos específicos con límites de detección superiores a 0,05 µg/litro y que los laboratorios cumplan las normas de buenas prácticas de laboratorio (B.P.L. ó G.L.P.) para evitar resultados erróneos, resumimos la información más representativa:

### *Alemania*

Durante tres años (1986-88) y con un costo de 10 millones de marcos, se analizaron casi 13.000 muestras de agua tomadas de 206 manantiales, elegidos en función de las características del suelo y los agroquímicos utilizados.

Se buscaron residuos a profundidades entre 0-20 cm, 20-50 cm y por debajo de 50 cm de 37 sustancias activas fitosanitarias. Se detectaron 7 de estas sustancias por encima del 0,1 µg/litro, pero por debajo de los respectivos CAM fijados por la OMS. En total menos del 0,5% de las muestras tenían residuos.

### *Inglaterra*

El control de residuos de sustancias fitosanitarias en aguas potables entre 1989 y 1990, indicó que el límite de 0,1 µg/litro se excedió en un 2,1% sobre 540.000 análisis.

Sin embargo en todos los casos, los niveles encontrados estaban muy por debajo de las concentraciones que podrían considerarse como perjudiciales quedando "un amplio margen de seguridad".

En el mismo período, las sustancias detectadas sobre el límite fueron 43, de ellas 33 en 1989 y 34 en 1990.

Las mas frecuentes fueron Atrazina, Simazina, Clortolurón y Mecoprop.

### *Francia*

Se realizaron estudios entre 1988 y 89 sobre 11 suministros de aguas de pozo y 2 de agua corriente.

Se buscaban residuos de 38 sustancias, hallándose residuos de Triazinas por encima de 0,1 µg/litro en un 0,35% de las muestras analizadas.

En un estudio específico realizado en maizales, sobre 6 emplazamientos diferentes, no se detectaron residuos superiores al 0,1  $\mu\text{g/litro}$  de 15 sustancias analizadas.

### *Italia*

En controles realizados entre 1988 y 89 se detectó Atrazina y TCA por encima del 0,1  $\mu\text{g/litro}$ .

### *U.S.A.*

Se analizaron aguas potables durante 5 años de 1.800 manantiales y pozos tanto estatales como privados.

Se buscaron residuos de 126 sustancias activas y sus metabolitos, detectándose residuos de al menos un producto fitosanitario en el 10% de los manantiales del Estado y en el 4% de los privados.

Ahora bien, menos del 1% tenían residuos en niveles por encima de los permitidos para la salud.

Los productos más frecuentemente detectados fueron: Atrazina, Alaclor, DBCP, EDB y Lindano.

### **Conclusión**

Como media puede decirse que sólo por debajo del 0,5% de las muestras se encontraron residuos por encima del 0,1  $\mu\text{g/litro}$ .

Esta esperanzadora situación, nos permite creer que empleando una Buena Práctica Agrícola (BPA), es improbable que los productos fitosanitarios alcancen en el agua subterránea niveles superiores al 0,1  $\mu\text{g/litro}$ .

Pero esto es insuficiente, ya que la contaminación de las aguas subterráneas es un daño podríamos decir que irreparable, puesto que lograr su descontaminación por medios que no sean naturales es de momento imposible.

Por ello hay que desarrollar y promocionar por las Administraciones cursos y planes de información, que adecúen y responsabilicen a los usuarios de los productos agroquímicos en un manejo correcto de ellos, proponiéndose como temas:

- 1) Promover buenas prácticas agrícolas incluyendo la lucha integrada y en cualquier caso el cumplimiento estricto de las normas de empleo indicados en las etiquetas de los envases.

- 2) Promover el control de residuos, tanto de los excedentes de aplicación de productos, como del lavado de envases, tanques vacíos, etc.
- 3) Calibrado correcto de las máquinas de aplicación.
- 4) Realizar estudios para un mejor conocimiento de la relación hidrogeológica y aparición de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas.
- 5) Desarrollar tecnologías de cálculo de probabilidad, sobre la presencia de plaguicidas en aguas subterráneas.
- 6) Proteger debidamente los pozos y las fuentes.
- 7) Mejorar las formulaciones y productos técnicos en cuanto a su degradabilidad y retención en las tierras.

## **SITUACION LEGAL EN ESPAÑA**

Con carácter general la normativa vigente sobre aguas es la Ley 29/1985 de 2 de Agosto de 1985 (B.O.E. del 8 de Agosto de 1985) en la que se establece para los plaguicidas, un límite máximo en los vertidos de 0,05 ppm. y el Real Decreto 849/86 de 11 de Abril de 1986 (B.O.E. del 30 de Abril de 1986) por el que se aprueba el Reglamento que desarrolló los Títulos preliminares I, IV, V, VI y VII de la anteriormente citada Ley 29/1985.

### **Aguas potables**

La calidad de las aguas potables se rige a nivel nacional por el Real Decreto 1423/82 del 18 de Junio (B.O.E. del 29 de Junio de 1982) donde se establece la R.T.S., para abastecimiento y control de calidad de las aguas de consumo público de acuerdo con el desarrollo del Código Alimentario Español.

Posteriormente la transcripción a nuestra legislación de la Directiva 80/778/CEE del 15 de Julio (Diario Oficial de CEE del 30 de Agosto de 1980) exige la elaboración de un nuevo texto, en el que además se regulan en su totalidad, las características de los abastecimientos de las aguas potables de consumo público, así como el tratamiento, suministro y distribución de las mismas

Dicho texto, es el Real Decreto 1138/1990 de 14 de Septiembre (B.O.E. del 20 de Septiembre de 1990) por el que se aprueba una nueva Reglamentación

Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público. En él se mencionan las tolerancias establecidas para productos fitosanitarios en el primer Real Decreto 1423/82 similares a los de la citada Directiva 80/778/CEE en que la concentración admisible máxima (C.A.M.) es de 0,1 µg/l para cada sustancia activa individualizada y de 0,5 µg/l de varias sustancias.

El control de la calidad de las aguas potables depende en España de los Departamentos o centros de Sanidad (Salud Pública) de los Ayuntamientos en poblaciones de más de 50.000 habitantes. En las menores, es la propia Consejería (el control de calidad de las aguas está transferido a las Autonomías) quien debe tomar las muestras y analizarlas.

En cualquier caso se establece la frecuencia y naturaleza de los análisis que han de realizarse para determinar residuos de plaguicidas y otros productos tóxicos en el agua potable.

Estos análisis deben hacerse en los laboratorios de las Empresas concesionarias y distribuidoras del agua ó de los Ayuntamientos y en su defecto, por contrato con Laboratorios ajenos estatales o particulares

### **Aguas prepotables**

Corresponde al Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo (MOPU) a través de la Dirección General de Obras Hidráulicas y en su día, de la antigua Dirección General del Medio Ambiente, el control de calidad de aguas "prepotables" y también el cumplimiento de la Directiva 76/464/CEE, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad.

La Orden del 11 de mayo de 1988 del MOPU sobre características básicas de calidad, que deben ser mantenidas en las corrientes de aguas superficiales, cuando sean destinadas a la producción de agua potable, incorpora al Derecho Español, la Directiva 75/440/CEE relativa a esta modalidad de uso de aguas potables.

En consecuencia, la citada Orden, establece las características básicas de calidad que deben respetarse en aquellos puntos en que las aguas superficiales de los ríos, se derivan con la finalidad de ser destinadas a consumo humano, en función del grado de tratamiento a que deben someterse antes de su distribución.

Quedan así clasificadas las aguas susceptibles de ser destinadas al consumo humano en los siguientes tipos:

A-1.- Tratamiento físico simple y desinfección.

A-2.- Tratamiento físico normal, tratamiento químico y desinfección.

A-3.- Tratamiento físico y químico intensivos, afino y desinfección.

Las características de calidad de las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable son:

PARAMETRO	UNIDAD	TIPO A-1	TIPO A-2	TIPO A-3
Nitratos	mg/l $\text{NO}_3^-$	50	50	50
Sulfatos	mg/l $\text{SO}_4^{2-}$	250	250	25
Plaguicidas Totales	mg/l	0,001	0,0025	0,005

La Orden del 8 de febrero de 1.988 relativa a los métodos de medición y a la frecuencia de muestreos y análisis de aguas superficiales que se destinen a la producción de agua potable, transcribe a la legislación española para su coincidencia con la de los demás Estados miembros de la CEE, la Directiva del Consejo 79/869/CEE de 9 de Octubre de 1.979.

Fijados como anteriormente se ha visto, los objetivos de calidad que deben respetarse por cada uno de los tres tipos: A-1, A-2 y A-3, estos objetivos serán comprobados por los Organismos de Cuenca, por sí o mediante empresas colaboradoras, con frecuencia y garantía de exactitud en la obtención de los resultados analíticos que derivan del contenido de la presente Orden.

Estos métodos de medida de referencia, regirán igualmente para todos aquellos análisis de cualquier otro tipo de aguas continentales, afluentes domésticos e industriales que se realicen en cumplimiento de las disposiciones legales o para control de las autorizaciones otorgadas.

Los Organismos de Cuenca o en su caso las Empresas colaboradoras con quienes se haya establecido el oportuno contrato, deberán respetar los valores siguientes en mg/l.:

<i>Parámetros</i>	<i>Límite de detección</i>	<i>Precisión</i>	<i>Exactitud</i>	
Nitratos NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	10%	20%	Espectro-fotometría de absorción.
Sulfatos SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	10	10%	10%	Gravimetría. Espectro fotometría de absorción molecular.
Plaguicidas Totales	0,0001	50%	50%	Cromatografía en fase gaseosa o líquida tras extracción y purificación. Identificación - constituyentes de la mezcla. Determinación cuantitativa.

## ESTUDIO DE LA CONTAMINACION POR PRODUCTOS FITOSANITARIOS DE LAS AGUAS SUBTERRANEAS EN ESPAÑA

En España no se había iniciado ningún trabajo de investigación sobre la influencia de la utilización de agroquímicos en el medio ambiente, y particularmente sobre las aguas subterráneas, hasta que en 1987 el Instituto Tecnológico Geominero de España (I.T.G.E.) emprendió el “Estudio de la influencia de los Pesticidas en la Calidad de las Aguas Subterráneas”, en el que se realizó una recopilación, análisis y síntesis de la información existente a nivel nacional e internacional, con especial hincapié en la legislación española y europea, y que permitió marcar las líneas de investigaciones y actuaciones futuras, que sirvieron de base de partida al Proyecto que comentamos “Estudio de la Contaminación por Pesticidas de las Aguas Subterráneas en España (I.T.G.E. 1988-89)”, dentro del “Proyecto para la Realización de Estudios de Contaminación de Acuíferos por Actividades Agrícolas, Industriales y Urbanas (I.T.G.E. 1988-89-90)”.

Dicho proyecto ha servido para hacer una primera aproximación al problema de la modelización de los posibles procesos quimicofísicos y biológicos que los productos fitosanitarios sufren en el suelo y las aguas subterráneas, analizándose los procesos de transporte de estos compuestos hacia las aguas subterráneas, obteniéndose también una metodología que ha permitido evaluar la vulnerabilidad de los acuíferos españoles a la contaminación por estos productos, mostrándose qué zonas son más vulnerables.

Es precisamente en estas zonas donde se debe continuar y de hecho se marcan líneas de actuación e investigación a seguir en el futuro, con estudios mucho más amplios a escala local que permitan emprender acciones concretas de trabajo en el campo de la contaminación de los acuíferos por agroquímicos.

La contaminación del agua por productos fitosanitarios, presenta características especiales respecto a otros tipos de compuestos contaminantes, pues una vez aplicados, pueden ser arrastrados por las corrientes de agua de lluvia o riego y ser transportados a otros lugares, habiéndose encontrado residuos de dichos productos en las aguas subterráneas y fluviales de algunos países.

Ciertos fitosanitarios, en general retirados del mercado como los clorados, son persistentes y tanto ellos como sus productos de degradación podían permanecer en el terreno el tiempo suficiente como para ser lixiviados por las aguas de lluvia o de riego hacia cursos de agua superficiales o subterráneos. Así pues, era clara la incidencia que la utilización de estos compuestos podía tener en la calidad de las aguas subterráneas, en particular en aquellas zonas que por sus características especiales, tanto desde el punto de vista hidrogeológico como de las actividades agrícolas que en ellas se desarrollaron, mostraban una elevada vulnerabilidad a la contaminación de las aguas subterráneas.

Todo ello sugirió la necesidad de estudiar más intensamente la modelización de los procesos de sorción/transporte y degradación de estos compuestos en el suelo y el agua y, por lo tanto, sobre la posibilidad de predecir su comportamiento, estableciendo una metodología para determinar zonas vulnerables a la contaminación de las aguas subterráneas por productos fitosanitarios, apoyada en la modelización matemática de los procesos sufridos por estos compuestos. Esta metodología se aplicó en principio a toda España, para pasar, en función de las regiones que se muestran más vulnerables, a una escala regional y posteriormente a una local.

## **Objetivos del proyecto**

En concreto, sus objetivos principales fueron:

1.-Obtener una recopilación bibliográfica extensiva e intensiva sobre sistemas de evaluación de la contaminación por fitosanitarios de las aguas subterráneas, mapas de vulnerabilidad a contaminantes de los acuíferos españoles, modelos y parámetros de procesos, movimiento y transporte de tales productos hacia y en las aguas subterráneas.

2.-Diseñar y construir un sistema cuali y cuantitativo de evaluación de la vulnerabilidad de los acuíferos a la contaminación por fitosanitarios.

3.-Aplicar el sistema cuali y cuantitativo de evaluación de la vulnerabilidad a nivel nacional, regional y local.

4.-Estudiar los modelos y parámetros de los procesos y del movimiento y transporte de los fitosanitarios hacia/en las aguas subterráneas.

5.-Establecer las líneas metodológicas de estrategias de muestreo de fitosanitarios en suelos, subsuelos y aguas subterráneas.

6.-Establecer las líneas metodológicas de análisis químicos de fitosanitarios e interpretación de los mismos, en suelos, subsuelos y aguas subterráneas.

7.-Estudiar la zona piloto que se seleccione de una forma detallada.

8.-Elaborar una cartografía a nivel nacional, regional y local, en la que se señalen los resultados de la evaluación cuali y cuantitativa de la vulnerabilidad.

## **Conclusiones y sugerencias**

Como consecuencia del presente "Proyecto para el Estudio de la Contaminación por Pesticidas de las Aguas Subterráneas en España", se emitieron las siguientes conclusiones que estimo es interesante reseñar:

1.-Se ha establecido y desarrollado un modelo de predicción cuantitativa de la vulnerabilidad de los acuíferos a la contaminación por fitosanitarios, expresado, con el nombre de CRIPTAS y que permite realizar una evaluación cuantitativa de la contaminación de acuíferos por pesticidas mediante la utilización de algunas variables características de los sistemas acuíferos, como son la Conductividad hidráulica, la Recarga neta, la Profundidad del

agua subterránea y el tipo de roca del Acuífero, junto con otras variables de interés como el tipo de Suelo, la Topografía y el Impacto de la zona no saturada.

2.-Se ha aplicado al caso español, dicho modelo de predicción de la vulnerabilidad de los acuíferos a tres escalas: Nacional (escala 1:1.500.000), Regional (escala 1:200.000) y Local (escala 1:50.000). Las escalas Regional y Local se han centrado en las zonas en las que el índice de impacto ha sido mayor. En concreto, se ha aplicado el modelo a escala regional a la provincia de Castellón de la Plana, estudiándose a escala local la zona de la Plana de Castellón.

3.-Se han estudiado detalladamente los procesos que siguen los productos fitosanitarios una vez aplicados, en el suelo, subsuelo y aguas subterráneas, así como los modelos matemáticos que pueden servir para caracterizar el comportamiento de dichos compuestos, mostrándose la elevada complejidad estructural de estos modelos, ya que los fitosanitarios se ven sometidos simultáneamente a diferentes procesos de transporte, degradación, sorción, volatilización, etc. Al mismo tiempo, se ha mostrado la necesidad de ampliar y mejorar algunos de los conocimientos que hasta el momento presente se tienen sobre los procesos seguidos por los agroquímicos.

4.-Se ha realizado una recopilación de los fitosanitarios utilizados en La Plana de Castellón, evaluándose su consumo por hectárea en función del tipo de cultivo. Dadas las características hidrogeológicas de esta zona (elevada vulnerabilidad a la contaminación por fitosanitarios), su tipo de suelos y el elevado consumo que en ella se hace de estos productos, se deduce que las aguas subterráneas de La Plana podrían estar posiblemente contaminadas por los productos fitosanitarios, mostrándose la conveniencia de realizar estudios muy particularizados de la zona estableciéndose en ella una zona piloto.

5.-Se han descrito los procesos de toma de muestras y análisis de suelos, destinados a establecer la cantidad y el tipo de fitosanitarios presentes en los mismos, haciendo especial hincapié en aquellos factores como tipo y contenido de arcillas, materia orgánica, humedad, etc., que afectan sustancialmente al destino de los agroquímicos.

6.-Se han establecido las pautas a seguir en los planes de diseño de los sistemas de vigilancia y control de las aguas subterráneas de cara a evaluar la contaminación de los acuíferos por fitosanitarios (número y tipo de pozos

y/o sondeos, distribución espacial de los mismos, profundidad para la toma de muestras, etc.).

A la vista de los resultados alcanzados en el presente Proyecto se realizan las siguientes sugerencias:

1.-Una vez establecida la vulnerabilidad de un acuífero a la contaminación por fitosanitarios después de haber aplicado el modelo semicuantitativo de evaluación de la vulnerabilidad (CRIPTAS), es preciso conocer con el mayor detalle la cantidad de fitosanitario que pueden aparecer en las aguas subterráneas en función del tipo de materiales que tiene que atravesar y de las características intrínsecas a cada compuesto. Es decir, es preciso aplicar modelos de predicción de la concentración de fitosanitarios que ofrezcan resultados, cuantitativos fiables. Estos modelos, matemáticamente más complejos que el CRIPTAS, requieren para su resolución los valores de parámetros como vida media de degradación del producto, densidad del suelo, contenido en carbono orgánico, coeficientes de sorción de fitosanitario en el suelo, constante de Henry, etc., además de las variables hidrogeológicas de interés, ya utilizadas en el SISTEMA CRIPTAS: Conductividad hidráulica del acuífero, Recarga neta, Profundidad del nivel de agua y Roca del acuífero entre otras.

2.-Al realizar la evaluación global de la vulnerabilidad de los acuíferos a la contaminación por fitosanitarios se ha visto que, además de la provincia de Castellón y en concreto La Plana de Castellón, hay otras zonas que muestran elevados índices globales de impacto, y por lo tanto, sería necesario extender a esas zonas los estudios de detalle anteriormente descritos. En particular, prácticamente todo el litoral mediterráneo, así como algunas zonas del interior, muestran índices de vulnerabilidad elevados.

3.-Una vez evaluado el consumo en tipo y cantidad de los productos fitosanitarios utilizados en la zona piloto se deben realizar:

- Estudios hidrogeológicos e hidrológicos de detalle.
- Diseño y realización de muestreo de suelos y análisis químicos de productos fitosanitarios.
- Comportamiento de los fitosanitarios en función del tipo de suelo y características del acuífero.
- Establecimiento de estrategias de seguimiento (vigilancia y supervisión) de los productos fitosanitarios.

### **Ensayos de contaminación simulada**

Como continuación y comprobación de los resultados obtenidos en este Proyecto, se están realizando unos ensayos de control de contaminación simulada en unas fincas de Almanzora de La Plana de Castellón por ser el área de mayor vulnerabilidad, a lo largo de dos años de tratamientos; zonas donde hay gran cantidad de pozos para obtener agua destinada al riego y consumo humano.

Se ha iniciado el trabajo en unas parcelas plantadas de cítricos cuya naturaleza del suelo se ha estudiado previamente, estando las aguas freáticas a una profundidad media de 3 a 4 metros y siendo estas aguas subterráneas las que se quiere proteger ya que previamente analizadas, están libres de contaminación.

Los productos fitosanitarios que en esa zona se utilizan normalmente son:

- \*Dimetoato
- \*Metidation
- \*Keltane
- \*Glyfosato
- \*MCPA

Para controlar el arrastre de los fitosanitarios por agua de lluvia o riego y su degradación, se toman muestras sobre vasos de porcelana porosa a profundidades de 0,5-1,5 y 2,5 metros comprobándose hasta el momento que por debajo de los 2 metros no aparecen residuos.

No obstante dada la distinta naturaleza del suelo en la zona, se tiene en el proyecto que ampliar los puntos de control.

### **OTROS ESTUDIOS**

Tal vez sea interesante citar:

*1º) El Informe sobre Contaminación por Residuos de fitosanitarios en aguas y productos naturales que en Diciembre de 1.987 emitió la Consejería de la Salud de la Junta de Andalucía.*

En dicho Informe se indica que "se tomaron en total 131 muestras en toda Andalucía con una media de 16 por provincia repartidas de la siguiente forma: 6 muestras de agua, 5 de tejidos animales y 5 de productos vegetales".

Los productos y cantidades encontradas en las aguas fueron los siguientes:

<i>Niveles de residuos de productos fitosanitarios encontrados en aguas continentales brutas y aguas potabilizadas. 1987</i>			
<i>Productos cuyos residuos se han encontrado</i>	<i>(1) % total de muestras con residuos</i>	<i>µgr / l residuos encontrados</i>	
		<i>aguas continentales brutas</i>	<i>aguas potabilizadas</i>
Lindano	94,66	0,006-0,091	0,002-0,087
HCH ( $\alpha + \beta$ )	65,65	0,001-0,064	0,005-0,071
Aldrín	17,56	0,0011-0,044	0,001-0,069
Dieldrín	9,16	0,006-0,065	0,005-0,033
Endrín	12,21	0,003-0,065	0,003-0,033
Heptacloro y epóxido	24,43	0,001-0,082	0,001-0,02
DDT (pp', op' y pp DDE)	25,95	0,02-0,099	0,001-0,03
DDD (pp' y op')	6,87	0,014-0,015	N.D.
Paration	6,15	0,288-1,4	1,69 (Valor único)

(1) El porcentaje que se indica corresponde al total de las muestras tomadas (aguas, tejidos animales y vegetales).

"Como puede observarse la mayoría corresponden al grupo de los organoclorados, cuya venta salvo el lindano, está prohibida en España desde diciembre de 1.975".

"Es preciso advertir que la total ausencia de otros grupos químicos de fitosanitarios, como organofosforados (excepto Paration), Carbamatos, Piretroides etc. pueda ser debida a su rápida hidrólisis y metabolización, con lo cual los residuos desaparecen prontamente del medio, ya que estos grupos de fitosanitarios han desplazado y sustituido el uso en el campo desde hace años a los organoclorados".

2º) *Control de aguas y lodos del Parque Nacional de Doñana realizado entre 1.986 y 1.987 por el Laboratorio de Fitoterapéutica del INIA de Madrid.*

Se hicieron en total 6 muestreos en épocas diferentes del periodo de trabajo sobre 19 puntos distintos, distribuidos por el Parque Nacional.

Los productos fitosanitarios cuyos residuos se buscaban eran:

*HCB	*Tiobencarb
*DDT	*Tiocarbaril
*Lindano	*Triclorfon
*Aldrin	*Fentoato
*Dieldrin	*Paration
*Endrin	*Bromofos
*Heptacloro y epoxido	*Etion
*Captan	*Molinato

por ser los más utilizados en las zonas periféricas de cultivos vegetales.

Los límites analíticos de detección fueron de 0,1  $\mu\text{gr/litro}$  ó p.p.b. para los organoclorados y de 0,005 p.p.m. ó mgr/litro para los organofosforados y demás productos químicos.

En las aguas, cosa muy significativa, no se detectaron residuos de productos fitosanitarios y en los lodos sólo aparecieron en cantidades mínimas los correspondientes a:

- \*HCB
- \*Lindano
- \*Haptacloro
- \*Aldrin
- \*DDT

### 3º) Situación en la zona de Valencia.

Un estudio interesante publicado en Weed Research 1.991 volumen 31, es el realizado por un grupo de investigadores del Departamento de Ecología del IVIA en colaboración con el Laboratorio Agrario de la Generalidad Valenciana, sobre residuos de herbicidas en suelos y agua de pozos de plantaciones de cítricos en tres zonas: Játiva, Benifayó y Ribarroja de Valencia.

Estos suelos, tenían todos ellos antecedentes de intensos tratamientos de herbicidas residuales, de los cuales se investigaron la atrazina, bromacilo, diuron, simazina, terbutilazina, terbumetona, terbutrina y trifluralina, sin que se tuvieran en cuenta herbicidas de contacto no residuales que también se aplicaron en ese tiempo.

Se analizaron muestras de suelo y de agua de los pozos situados en las propias parcelas ensayo, durante el verano de 1.989 e invierno de 1.990, tomando las muestras de suelo a diferentes profundidades en las plantaciones citadas.

Como veremos las concentraciones de herbicidas en suelo han sido muy bajas, a menudo incluso inferior al límite de detección analítica y evidentemente, tanto menores cuanto mayor era la profundidad del suelo de la muestra tomada.

En cuanto al agua, no se detectan residuos herbicidas en las tomas de verano y solamente después de un período de fuertes lluvias excepcionales, aparecen pequeñas concentraciones (probablemente debidas a arrastres) de ciertos herbicidas en las aguas de tales pozos.

La conclusión que saca el grupo de trabajo es que los herbicidas en estos terrenos a las dosis normalmente utilizadas en las plantaciones de cítricos, no son susceptibles de acumularse en las capas del suelo y lixiviar a las aguas subterráneas.

Como datos importantes en que se basa esta conclusión, transcribimos (silenciando los correspondientes a las características y composición de los suelos y subsuelos de las parcelas por falta de interés) los siguientes:

*3.1.-Tratamientos medios de herbicidas residuales en Kg/ha de materia activa dados en los últimos 22-23 años.*

Zonas	Años	Sim.	Ter.Cl	Ter.O	Ter.S	Atra.	Diu.	Bromo.	Tri.
Benifayó	68-89	29,0	16,8	16,8	4,2	4,4	18,6	10,4	10,5
Játiva	67-89	27,0	60,0	60,0	21,12	44,88	---	---	---

Sim.=Simazina; Ter.Cl=Terbutilazina; Ter.O=Terbumetona; Ter.S=Terbutrina; Atra.=Atrazina; Diu.=Diuron; Brom.=Bromacilo; Tri.=Trifluralina

Se utilizaron también herbicidas de contacto durante varios años contra los rebrotes de malas hierbas.

3.2.-Residuos de herbicidas en mgr/kg encontrados en las muestras de suelos a diferentes profundidades de:

3.2.1.- Benifayó

\*Muestras tomadas en Julio de 1.989

Prof. cm	Sim.	Ter.Cl	Ter.O	Ter.S	Atra.	Diu.	Bromo.	Tri.
0-30	0,04	0,08	0,11	0,06	0,02	0,08	0,01	0,06
30-60	0,02	0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,04	<0,01	<0,01

\*Muestras tomadas en febrero de 1.990

Es importante resaltar que en los análisis realizados en las muestras tomadas en esta misma parcela en febrero de 1.990, no se encontraron residuos de estos herbicidas salvo en una de ellas que aparecieron trazas de Trifluralina.

3.2.2.- Játiva

Fecha	Prof. cm.	Atra.	Sim.	Ter.Cl	Ter.O	Ter.S
Julio 1989	0-10	0,30	0,05	0,08	0,06	0,01
	10-20	0,04	0,01	0,03	0,02	<0,01
	20-30	0,03	<0,01	0,02	0,01	<0,01
	30-40	0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
Febrero 1990	0-10	<0,01	0,02	0,03	0,04	0,01
	10-20	<0,01	<0,01	0,02	0,03	<0,01
	20-30	<0,01	<0,01	0,02	0,02	<0,01
	30-40	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01
	40-50	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01
	50-70	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01
	70-90	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01

Atra. = Atrazina; Sim. = Simazina; Ter.Cl = Terbutilazina; Ter.O = Terbumetona; Ter.S = Terbutrina.

3.2.3.- Ribarroja

Lugar	Prof. cm	Atra.	Sim.	Ter.O	Ter.Cl	Ter.S	Brom.	Diu.
Plot A	0-10	<0,01	<0,01	trazas	trazas	<0,01	0,01	0,60
	10-20	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,03	<0,01	0,07
	20-30	<0,01	<0,01	trazas	trazas	<0,01	<0,01	<0,01
	30-40	<0,01	<0,01	trazas	0,01	trazas	<0,01	<0,01
	40-50	<0,01	<0,01	trazas	trazas	<0,01	<0,01	<0,01
Plot B	0-10	<0,01	<0,01	trazas	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	10-20	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	20-30	<0,01	<0,01	<0,01	trazas	<0,01	<0,01	<0,01
	30-40	<0,01	<0,01	<0,01	trazas	<0,01	<0,01	<0,01
	40-50	<0,01	<0,01	<0,01	trazas	<0,01	<0,01	<0,01
Plot C	0-20	<0,01	<0,01	trazas	trazas	<0,01	<0,01	<0,01
	20-40	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	40-60	<0,01	<0,01	trazas	trazas	<0,01	<0,01	<0,01

Atra.=Atrazina; Sim.=Simazina; Ter.O=Terbumetona; Ter.Cl=Terbutilazina Ter.S=Terbutrina; Brom.=Bromacilo; Diu.=Diuron.

La diferencia encontrada entre el Plot A y los Plot B y C respecto al Diuron y Bromacilo, se debe a un tratamiento con una mezcla de Diuron 40% y 40% de Bromacilo el día anterior al muestreo del Plot A.

3.3.- Valores medios en mm de lluvia en los 20 años anteriores a 1.988, comparados con el período mayo 1.988-Abril 1.989.

Pueblo	Media de 20 años	Periodo 1988-89
Benifayó	415,0 mm.	812,9 mm.
Jativa	704,0 mm.	1.107,0 mm.
Ribarroja	418,0 mm.	847,8 mm.

### 3.4.- Concentración en $\mu\text{gr/l}$ encontrada en agua de pozos de:

#### 3.4.1.- Benifayó

El nivel de agua estaba a 15 m del suelo.

\*Muestras tomadas en verano de 1.989: No se detectaron trazas de herbicidas en las muestras analizadas.

\*Muestras tomadas en el invierno siguiente 1.990:

<i>Atra.</i>	<i>Sim.</i>	<i>Ter.Cl</i>	<i>Ter.O</i>	<i>Ter.S</i>	<i>Diu.</i>	<i>Bromo.</i>	<i>Tri.</i>
1,2	0,1	1,8	6,3	0,1	0,4	4,4	4,1

Las cantidades detectadas en  $\mu\text{gr/litro}$  son muy bajas pero por encima de las tolerancias establecidas para el agua potable en la Directiva.

La mayor concentración de Terbumetona respecto a la Terbutilazina, indica que posiblemente aquel producto tenga un poder contaminante más alto, ya que ambos herbicidas se utilizaron a las mismas dosis.

#### 3.4.2.-Játiva

El nivel del agua subterránea está a 50 metros de profundidad. En las muestras tomadas en verano de 1.989 no se encontró ningún herbicida de los reseñados y en el segundo muestreo, hecho en el invierno siguiente, sólo apareció terbumetona a 0,02  $\mu\text{gr/litro}$ .

### 3.5.- Conclusiones

La más importante tal vez sea que las lluvias excepcionales entre mayo-abril de 1.988-90 casi el doble de la media de 20 años, desplazaron ciertos herbicidas por arrastre de la tierra a las aguas de los pozos, caso de Benifayó, lo que no ocurrió en Játiva, obteniéndose residuos por encima de los autorizados por la Directiva Comunitaria de aguas potables. Situación excepcional que requeriría tomar medidas de protección de los pozos en situaciones similares para evitar estas contaminaciones indeseadas puntuales y debidas a arrastres de tierras o corrientes de agua de capas superiores del terreno.

Este es un aspecto importante ocasionado por las características orográficas y climáticas de una gran parte del litoral mediterráneo con pluviometría baja y alta frecuencia de lluvias torrenciales y ríos de curso corto de régimen irregular. Ello determina que uno de los vectores de contaminación por productos fitosanitarios sea la capa superior del suelo arrastrada hasta los pozos y desembocadura de los ríos por efecto de tales lluvias torrenciales.