



Instituto Tecnológico
GeoMinero de España

CONTAMINACION DE AGUAS SUBTERRANEAS POR
PLAGUICIDAS. DETERMINACION DE RESIDUOS.
EVOLUCION Y PROCESOS FISICO-QUIMICOS EN LAS
ZONAS SATURADAS Y NO SATURADA.

MEMORIA

1992.



SECRETARIA GENERAL DE LA ENERGIA Y RECURSOS MINERALES
MINISTERIO DE INDUSTRIA, COMERCIO Y TURISMO

31994

SUPER PROYECTO	AGUAS SUBTERRANEAS	Nº: 9005
PROYECTO AGREGADO	Estudios de contaminación de acuíferos por actividades agrícolas, industriales y urbanas	Nº: 320
TITULO PROYECTO:	Convenio con la FUEVA para la realización de estudios de contaminación de aguas subterráneas por plaguicidas	
Nº SICOAN: 92007		Nº DIVIS. 48/90
FECHA EJECUCION	INICIO: 19.9.90	FIN: 30.11.92

INFORME (título): Contaminación de aguas subterráneas por plaguicidas. Determinación de residuos, evolución y procesos físico-químicos en las zonas saturada y no saturada.
CUENCA(S) HIDROGRAFICA(S) Júcar
COMUNIDAD(ES) AUTONOMA(S) C. Valenciana
PROVINCIA(S) Castellón de la Plana

I N D I C E

1. INTRODUCCION
 - 1.1. Introducción
 - 1.2. Antecedentes
 - 1.3. Objetivos

2. PROCEDIMIENTOS ANALITICOS
 - 2.1. Análisis de compuestos inorgánicos y parámetros físico-químicos
 - 2.2. Análisis de plaguicidas

3. GEOLOGIA E HIDROGEOLOGIA DE LA PLANA DE CASTELLON
 - 3.1. Geología
 - 3.2. Hidrogeología

4. SELECCION Y DISEÑO DE LA PARCELA EXPERIMENTAL.
DESCRIPCION DE LOS TRABAJOS REALIZADOS
 - 4.1. Criterios de selección de la parcela experimental
 - 4.2. Descripción del cultivo y prácticas agrícolas
 - 4.2.1. Descripción del cultivo
 - 4.2.2. Prácticas agrícolas
 - 4.3. Equipos de medida y muestreo de solución intersticial
 - 4.4. Características hidrogeológicas del entorno de la parcela experimental
 - 4.4.1. Estudio piezométrico
 - 4.4.2. Características de la zona no saturada (ZNS)
 - 4.5. Tratamientos agrícolas
 - 4.5.1. Plaguicidas
 - 4.5.2. Fertilizantes
 - 4.5.3. Riegos
 - 4.6. Redes de control. Campañas de muestreo

5. RESULTADOS OBTENIDOS

5.1. Zona saturada

5.1.1. Inorgánicos

5.1.2. Metales pesados

5.1.3. Plaguicidas

5.2. Zona no saturada

5.2.1. Características químicas de las aguas de
infiltración

5.2.2. Inorgánicos

5.2.3. Plaguicidas

5.2.4. Metales pesados

6. CONCLUSIONES

7. BIBLIOGRAFIA

I N D I C E D E F I G U R A S

- 2.1. Cromatograma de mezcla de patrones por cromatografía iónica
- 2.2. Cromatograma de una muestra de la zona no saturada (3.4 m)
- 2.3. Cromatograma de una mezcla de patrones por cromatografía de gases. Detector ECD (CG/ECD).
- 2.4. Cromatograma de una mezcla de patrones por cromatografía de gases. Detector NPD (CG/NPD).
- 2.5. Cromatograma de una mezcla de patrones por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).
- 2.6. Efecto del volumen de muestra sobre las recuperaciones de plaguicidas organo-P y organo-Cl por EFS con cartuchos C18 (100 mg).
- 2.7. Efecto del volumen de muestra sobre las recuperaciones de plaguicidas organo-P y organo-Cl por EFS con cartuchos C18 (500 mg).
- 2.8. Cromatograma de un extracto de agua subterránea fortificada. CG/ECD.
- 2.9. Cromatograma de un extracto de agua subterránea fortificada. CG/NPD.
- 2.10. Efecto del volumen de muestra sobre las recuperaciones de MCPA y 2,4-D por EFS con cartuchos C18 (100 mg).
- 2.11. Cromatograma de un extracto de agua subterránea (ELL) por CG/ECD.
- 2.12. Cromatograma de un extracto de agua subterránea (ELL) por CG/NPD.
- 2.13. Esquema del procedimiento conjunto para la extracción (ELL) de plaguicidas OC, OP y herbicidas (MCPA, 2,4-D).
- 2.14. Cromatograma de un extracto de agua de la ZNS (1 m) por CG/ECD.
- 2.15. Cromatograma de un extracto de agua de la ZNS (1 m) por CG/NPD.
- 2.16. Cromatograma de un extracto de agua de la ZNS (1.5 m) por CG/ECD.
- 2.17. Cromatograma de un extracto de agua de la ZNS (1.5 m) por CG/NPD.
- 2.18. Cromatograma de un extracto de agua de la ZNS (1 m) (ELL) por HPLC.

- 3.1. Mapa geológico de la Plana de Castellón.
- 3.2. Situación hidrogeológica del subsistema Plana de Castellón y colindantes.
- 3.3. Columnas litológicas de sondeos de la Plana de Castellón.
- 3.4. Mapa de isopacas del acuífero pliocuaternario (ITGE, 1989).
- 3.5. Mapa de isopiezas. Julio 1978.
- 3.6. Mapa de isopiezas. Julio 1985.
- 3.7. Mapa de isopiezas. Julio 1990.
- 3.8. Gráficos de evolución piezométrica.
- 3.9. Procedencia del agua de riego.
- 3.10. Modelo idealizado del balance.
- 3.11. Representación en diagrama de Piper de las aguas de la Plana de Castellón.

- 4.1. Situación de la parcela experimental.
 - 4.2. Equipos de muestreo de solución intersticial de la ZNS.
 - 4.3. Muestreador de PVC.
 - 4.4. Esquema estructural del muestreador de PVC.
 - 4.5. Muestreador de teflón.
 - 4.6. Esquema estructural del muestreador de teflón.
 - 4.7. Situación inicial de los muestreadores en la parcela.
 - 4.8. Situación final de los muestreadores en la parcela.
 - 4.9. Equipo de perforación manual de sondeos.
 - 4.10. Volúmenes de agua recogidos en los dos tipos de muestreadores.
 - 4.11. Tensiómetros instalados en la parcela.
 - 4.12. Aspecto final de la parcela experimental tras la instalación de los equipos de muestreo.
 - 4.13. Mapa de isopiezas. Marzo 1991.
 - 4.14. Mapa de isopiezas. Junio 1991.
 - 4.15. Mapa de isopiezas. Septiembre 1991.
 - 4.16. Mapa de isopiezas. Diciembre 1991.
 - 4.17. Evolución del nivel piezométrico en los puntos de control 3025-20049, 30008, 60007 (1973-1991).
 - 4.18. Columnas litológica tomadas en la parcela experimental a distintas profundidades.
 - 4.19. Cortes litológicos de la parcela.
 - 4.20. Bloque diagrama de la parcela.
 - 4.21. Plaguicidas aplicados en los diferentes tratamientos.
 - 4.22. Aspecto de la mezcla de herbicidas aplicados.
 - 4.23. Aspecto de la mezcla de insecticidas aplicados.
 - 4.24. Aplicación de plaguicidas.
 - 4.25. Idem (Detalle).
 - 4.26. Aspecto de la parcela experimental tras la aplicación de plaguicidas.
 - 4.27. Datos climáticos de la zona de la parcela.
 - 4.28. Situación de los puntos de control de aguas subterráneas.
 - 4.29. Puntos de control de calidad y piezometría 3025-30005 (superior) y 3025-30015 (inferior).
-
- 5.1. Diagrama de Piper. Zona saturada
 - 5.2. Mapas de isoconductividad. Marzo 1991, Septiembre 1991.
 - 5.3. Mapas de isolíneas de NO_3 . Marzo 1991, Septiembre 1991.
 - 5.4. Mapas de isolíneas de SO_4 . Marzo 1991, Septiembre 1991.
 - 5.5. Evolución temporal de Cl , NO_3 y conductividad (puntos 3025-20006 y 3025-20039).
 - 5.6. Evolución temporal de Cl , NO_3 y conductividad (puntos 3025-30005 y 3025-30015).
 - 5.7. Evolución de la conductividad.
 - 5.8. Evolución del ión cloruro.
 - 5.9. Evolución del ión nitrato.
 - 5.10. Evolución del ión sulfato.
 - 5.11. Evolución del ión calcio.
 - 5.12. Evolución del ión sodio.
 - 5.13. Evolución del ión magnesio.
 - 5.14. Evolución del ión potasio.

- 5.15. Persistencia de los plaguicidas estudiados en disolución acuosa.
- 5.16. Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de plaguicidas.
- 5.17. Evolución temporal de la concentración de Dimetoato a diferentes profundidades.
- 5.18. Evolución temporal de la concentración de Metidation a diferentes profundidades.
- 5.19. Evolución temporal de la concentración de Dicofol a diferentes profundidades.
- 5.20. Evolución temporal de la concentración de Tetradifon a diferentes profundidades.
- 5.21. Evolución temporal de la concentración de MCPA a diferentes profundidades.

I N D I C E D E T A B L A S

- 2.1. Efecto del disolvente extractante sobre recuperación de plaguicidas por ELL.
- 2.2. Efecto de la salinidad sobre la recuperación de plaguicidas por ELL usando diclorometano.
- 2.3. Efecto de la concentración de la muestra usando ELL con diclorometano. Límites de detección.
- 2.4. Efecto de la concentración de la muestra sobre recuperación de plaguicidas usando EFS. Límites de detección.
- 2.5. Recuperación de plaguicidas seleccionados en agua subterránea tras EFS con cartuchos C18.
- 2.6. Recuperaciones medias y desviaciones standard de plaguicidas seleccionados en agua subterránea.
- 2.7. Efecto de la concentración de la muestra sobre las recuperaciones de herbicidas fenoxiacidos usando ELL. Límites de detección.
- 2.8. Efecto de la concentración de la muestra sobre la recuperación de herbicidas fenoxiacidos usando EFS. Límites de detección.
- 2.9. Recuperaciones de plaguicidas OC, OP y herbicidas fenoxiácidos usando el procedimiento conjunto de ELL.

- 3.1. Balance hídrico del sistema acuífero.

- 4.1. Plagas más frecuentes y tratamientos fitosanitarios recomendados en cítricos de la Plana de Castellón.
- 4.2. Textura de muestras de suelo de la parcela experimental.
- 4.3. Columna litológica de la parcela experimental.
- 4.4. Caracterización analítica de muestras de suelo de la parcela experimental.
- 4.5. Parámetros hidrodinámicos de muestras de suelo de la parcela experimental.
- 4.6. Humedad y saturación de la columna litológica de la parcela experimental.
- 4.7. Productos fitosanitarios aplicados en la parcela experimental durante el estudio.
- 4.8. Características constructivas de los puntos de muestreo.
- 4.9. Redes de control.

- 5.1. Inorgánicos en la ZS. Resultados analíticos. Marzo 1991.
- 5.2. Inorgánicos en la ZS. Resultados analíticos. Junio 1991.
- 5.3. Inorgánicos en la ZS. Resultados analíticos. Septb. 1991.
- 5.4. Inorgánicos en la ZS. Resultados analíticos. Dcmbr. 1991.
- 5.5. Inorgánicos en la ZS. Red mensual.
- 5.6. Metales pesados en la ZS. Red semestral.
- 5.7. Metales pesados en la ZS. Red mensual.
- 5.8. Características físico-químicas de las aguas de infiltración.
- 5.9. Conductividad media en la ZNS.
- 5.10. Contenidos medios de cloruro en la ZNS.
- 5.11. Contenidos medios de nitrato en la ZNS.
- 5.12. Contenidos medios de sulfato en la ZNS.

- 5.13. Contenidos medios de calcio en la ZNS.
- 5.14. Contenidos medios de sodio en la ZNS.
- 5.15. Contenidos medios de magnesio en la ZNS.
- 5.16. Contenidos medios de potasio en la ZNS.
- 5.17. Concentraciones de plaguicidas en las experiencias de retención sobre las cápsulas.
- 5.18. Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de los plaguicidas.
- 5.19. Contenidos medios de Dimetoato en muestras de la ZNS.
- 5.20. Contenidos medios de Metidation en muestras de la ZNS.
- 5.21. Contenidos medios de Fenitrition en muestras de la ZNS.
- 5.22. Contenidos medios de Dicofol en muestras de la ZNS.
- 5.23. Contenidos medios de Tetradifon en muestras de la ZNS.
- 5.24. Contenidos medios de MCPA en muestras de la ZNS.

1 . INTRODUCCION

1.1. INTRODUCCION

La contaminación del agua subterránea producida por el desarrollo de las actividades antrópicas afecta ya a numerosas áreas de la geografía española. En algunos casos es un problema que ha de ser considerado con cierta alarma, puesto que a la degradación del medio natural se une el que estos recursos se utilizan para el abastecimiento de la población, con el consiguiente riesgo sanitario.

Las prácticas agrícolas y, especialmente los tratamientos químicos de los cultivos (fertilizantes, plaguicidas), representan una importante fuente de sustancias susceptibles de alcanzar las aguas subterráneas y alterar su calidad natural. La contaminación derivada de actividades agrícolas intensivas en áreas de regadío es relativamente conocida en lo que se refiere a la utilización de abonos químicos, pero prácticamente desconocida en cuanto a los productos, en general de elevada toxicidad, utilizados como plaguicidas. El peligro que encierra el uso indiscriminado de fitosanitarios no radica tan sólo en la cantidad empleada en sus tratamientos y su toxicidad, sino también en su persistencia (especialmente los compuestos organoclorados), unido a sus propiedades físico-químicas de lenta degradabilidad, pudiendo permanecer en el medio ambiente durante años.

El estudio que se presenta pretende incidir en este aspecto, estudiando el problema "in situ" en una zona de arraigada tradición agrícola. En él se realiza el seguimiento de la calidad de las aguas de infiltración, la presencia de plaguicidas y sus residuos en el agua del suelo y su evolución en la zona no saturada (ZNS) y en el acuífero, mediante el control de un campo experimental, sometido a los tratamientos y prácticas agrícolas habituales de la zona. Previamente se han desarrollado y puesto a punto las técnicas analíticas precisas para evaluar la presencia de plaguicidas en aguas.

Para estudiar la contaminación de los recursos naturales, y en concreto de las aguas subterráneas, por efecto del uso de plaguicidas en la agricultura, se requiere la colaboración de un equipo investigador especializado en diversos campos (hidrogeología, hidroquímica, análisis, etc.). Para ello se formalizó un convenio entre el ITGE y el Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales de la Universitat Jaume I de Castellón.

La realización de los trabajos contemplados en este estudio ha sido ejecutada por el siguiente equipo:

a) por el ITGE:

Paloma Navarrete Martínez (Lic. C. Químicas)
Enrique Aroca Luján (Ingeniero Agrónomo)
José Ramón Giménez Salas (Lic. C. Geológicas)
Bruno Ballesteros Navarro (Lic. C. Geológicas)

b) por la Universitat Jaume I:

Félix Hernández Hernández (Dr. C. Químicas)
Ignacio Morell Evangelista (Dr. C. Geológicas)
Joaquín Beltrán Arandes (Lic. C. Químicas)
Juan Vicente Sancho Llopis (Lic. C. Químicas)
M^a Vicenta Esteller Alberich (Lic. C. Geológicas)

1.2. ANTECEDENTES

Actualmente en España la contaminación del agua subterránea por plaguicidas no es un problema grave, y sólo de forma puntual, y a consecuencia de negligencias y accidentes, se tienen referencias de su aparición. No ocurre lo mismo con los suelos y aguas superficiales, entre los que puede citarse como ejemplo la Albufera de Valencia.

No obstante, la tendencia creciente en el uso de estos compuestos y las referencias de otros países en cuanto a la aparición tardía de plaguicidas, transcurridos incluso años tras su aplicación, en aguas subterráneas, han puesto de manifiesto la necesidad de estudiar los efectos y comportamiento de estos productos, así como la vulnerabilidad de los acuíferos españoles a la contaminación. Por ello, desde 1988 el ITGE ha venido realizando estudios dentro de este campo.

En el primero de ellos se describían los diferentes productos existentes en el mercado, su composición, toxicidad, función, características físico-químicas (degradación, vida media, interacción con diferentes materiales del suelo y con el agua, etc.) y se especifican los factores que afectan al movimiento de plaguicidas y sus residuos en el suelo y agua.

Posteriormente, se aplicó un sistema de evaluación de la vulnerabilidad de los acuíferos españoles a la contaminación por este tipo de compuestos (sistema CRIPTAS). Según los resultados obtenidos en este modelo, el litoral mediterráneo es una de las áreas más vulnerables y, concretamente las planas costeras de las Comunidades Valenciana y Catalana son las de mayor riesgo desde el punto de vista hidrogeológico. Si a ello se une su importante desarrollo agrícola, con un continuo y creciente uso de fertilizantes y fitosanitarios, es clara la necesidad de realizar estudios en campo y experiencias sobre unos acuíferos escasamente protegidos.

El Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales, por su parte, trabaja desde hace años en la puesta a punto de técnicas analíticas para la determinación de diversos tipos de plaguicidas. Asimismo, ha llevado a cabo estudios de control sobre la presencia de ciertos plaguicidas en la Plana de Castellón, mediante financiación de la Diputación Provincial de Castellón, y en la Comunidad Valenciana, mediante convenio con la Conselleria de Agricultura Y Pesca de la Generalitat Valenciana. En estos estudios se determina la presencia de plaguicidas en aguas destinadas el abastecimiento a poblaciones.

1.3. OBJETIVOS

La presencia de plaguicidas en el agua subterránea se debe fundamentalmente al arrastre producido por la infiltración de la lluvia útil o del retorno de riegos, a través de la zona no saturada, hasta incorporarse al flujo subterráneo. A pesar de que muchos de ellos son poco solubles en agua, los plaguicidas afectan a sus caracteres organolépticos, además de incidir sobre la flora y fauna. Sin embargo, la acción más importante, dada su toxicidad, se ejerce sobre el hombre, al ser éste el último eslabón de la cadena trófica, en la que este tipo de compuestos se van acumulando desde los niveles inferiores. Sus efectos se manifiestan de forma aguda, o bien a largo plazo, por ser sustancias persistentes que tienden a acumularse en el tejido adiposo hasta alcanzar niveles que alteran la funcionalidad del organismo.

Por lo tanto, con el fin de prevenir la contaminación de los recursos naturales, y en este caso el agua, es fundamental conocer el comportamiento y los procesos que sufren los productos aplicados al atravesar la ZNS. La influencia de ésta (contenido en arcillas, materia orgánica, estructura, ...) juega un papel relevante en la degradación y adsorción de plaguicidas.

Los objetivos planteados en el estudio han sido:

- * Desarrollar los procedimientos analíticos más adecuados para el análisis de plaguicidas en aguas.

- * Cuantificar los aportes al acuífero de sustancias contaminantes de origen agrícola, a través de los excedentes de regadío, en función de las dotaciones de riego y productos aplicados.

- * Estudiar la evolución de plaguicidas y sus derivados en las zonas saturada y no saturada.

- * Evaluar la posible contaminación por plaguicidas de las aguas subterráneas.

Para realizar los trabajos planificados se ha seleccionado una parcela experimental, en el término municipal de Almazora, cuyas características litológicas, hidrogeológicas y agronómicas son representativas de buena parte del acuífero de la Plana de Castellón. Este sistema es una formación detrítica costera sobre la que desarrolla una intensa actividad agrícola, esencialmente dedicada al cultivo de cítricos. El uso de plaguicidas está muy extendido y la vulnerabilidad del acuífero es alta.

2. PROCEDIMIENTOS ANALITICOS

2.1. ANALISIS DE COMPUESTOS INORGANICOS Y PARAMETROS FISICO-QUIMICOS

La determinación de parámetros físico-químicos y el análisis de compuestos inorgánicos en muestras de aguas naturales no presenta ninguna problemática especial. Los análisis se han realizado siguiendo los métodos recomendados por el "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA-AWWA-WPCF, 1989) y los métodos oficiales de análisis físico-químicos para agua potable de consumo público en España (orden del 1 de Julio de 1987, BOE número 163 del 9 de Julio de 1987; Real Decreto 1138/1990 de 14 de Septiembre, BOE número 226 del 20 de Septiembre de 1992).

Parámetros físico-químicos

Se ha determinado el pH y la conductividad a 25°C de las muestras de agua a su llegada al laboratorio.

Iones mayoritarios

A continuación se indican los iones mayoritarios analizados, tanto aniones como cationes, así como los métodos empleados.

Aniones

En las muestras de agua subterránea de la zona saturada se han determinado:

- bicarbonatos: volumetría ácido-base con ácido clorhídrico y naranja de metilo como indicador.

- cloruros: volumetría de precipitación con nitrato de plata y cromato potásico como indicador (método de Mohr).

- nitratos: espectrofotometría UV-visible. Se mide la absorbancia de las muestras de agua, acidificadas con ácido clorhídrico, a 205 nm.

- sulfatos: método turbidimétrico basado en la precipitación del ión sulfato con una sal bárica en medio ácido y presencia de goma arábiga para mantener los cristales de sulfato de bario en suspensión. Las medidas de absorbancia se realizan a 425 nm.

En las muestras de la solución intersticial de la zona no saturada se han determinado los aniones citados anteriormente, y además el ión fosfato.

Los bicarbonatos se han determinado mediante el método descrito anteriormente. El ión fosfato se ha determinado utilizando el método espectrofotométrico del ácido ascórbico, basado en la reacción del anión ortofosfato con molibdato amónico en medio ácido para formar ácido fosfomolibdico, que es reducido por el ácido ascórbico a azul de molibdeno. Las medidas de absorbancia se realizan a 880 nm.

Los cloruros, nitratos y sulfatos se han analizado utilizando la técnica de Cromatografía Iónica, pues los volúmenes de agua disponibles para el análisis son pequeños debido a la baja capacidad de muestreo de los tomamuestras de vacío.

Se ha empleado la Cromatografía Iónica con supresión electrónica y detector de conductividad, utilizando como eluyente una disolución de borato/gluconato. Previamente a su inyección en la columna, las muestras se pasan a través de un cartucho Sep Pack C₁₈ para retener los componentes hidrófobos disueltos y a través de un filtro de 0.5 µm para eliminar las partículas sólidas que pudieran afectar al sistema cromatográfico.

En las Figuras 2.1 y 2.2 se muestran los cromatogramas correspondientes a una mezcla de patrones y a una muestra real, respectivamente.

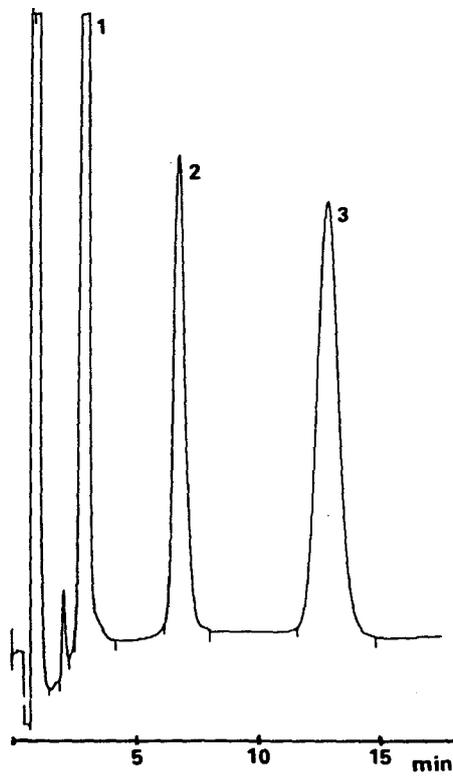


Figura 2.1. Cromatograma de una mezcla de patrones por cromatografía iónica. Detector de conductividad; columna IC-Pak A (50 x 4.6 mm, 10 μ m); fase móvil 0.0110 M borato, 0.0014 M gluconato, 12 % (v/v) acetonitrilo; flujo 1.2 ml/min. Concentraciones: (1) Cloruro, 14.3; (2) Nitrato, 11.4; (3) Sulfato, 14.3 mg/l.

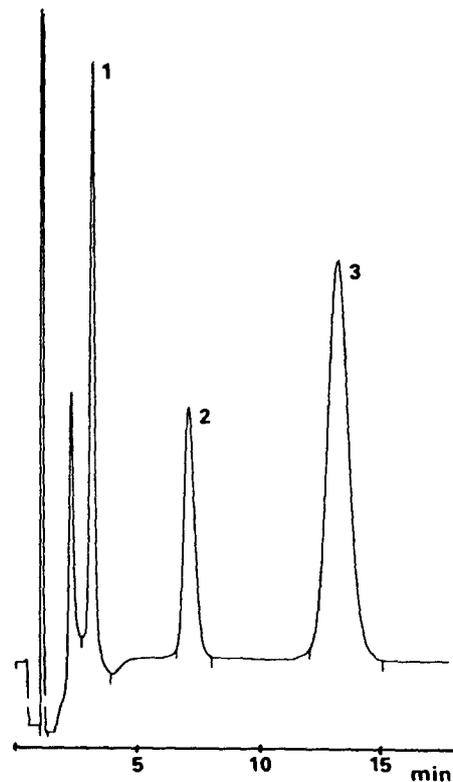


Figura 2.2. Cromatograma de una muestra de la zona no saturada a una profundidad de 3.4 m (diluida 20 veces) por cromatografía iónica. Detector de conductividad; columna IC-Pak A (50 x 4.6 mm, 10 μ m); fase móvil 0.0110 M borato, 0.0014 M gluconato, 12 % (v/v) acetonitrilo; flujo 1.2 ml/min. (1) Cloruro; (2) Nitrato; (3) Sulfato.

Cationes

Se indican a continuación los cationes determinados, así como el método empleado para el análisis.

- calcio: espectrofotometría de absorción atómica con llama aire-acetileno utilizando cloruro de lantano como modificador. Longitud de onda 422.7 nm.

- magnesio: espectrofotometría de absorción atómica con llama aire-acetileno utilizando cloruro de lantano como modificador. Longitud de onda 285.2 nm.

- sodio: espectrofotometría de absorción atómica con llama aire-acetileno utilizando cloruro de potasio como modificador. Longitud de onda 589.0 nm.

- potasio: espectrofotometría de absorción atómica con llama aire-acetileno. Longitud de onda 766.5 nm.

Metales pesados

El análisis de metales pesados se ha realizado utilizando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito sobre las muestras de agua acidificadas con ácido nítrico en el momento de su llegada al laboratorio. Los metales analizados, así como la longitud de onda de medida, son los siguientes:

- cobre: longitud de onda 324.7 nm

- hierro: longitud de onda 248.3 nm

- manganeso: longitud de onda 279.5 nm

- cinc: longitud de onda 213.9 nm

2.2. ANALISIS DE PLAGUICIDAS

La primera fase de este proyecto se inició con la puesta a punto de métodos multi-residuales para el análisis de los plaguicidas seleccionados en aguas subterráneas y en la disolución intersticial del suelo.

En primer lugar, se seleccionaron los plaguicidas objeto de estudio entre aquellos de mayor utilización en la agricultura de la Plana de Castellón. Para la elección se han combinado los criterios de amplia utilización en cultivo de cítricos, así como de posibilidades de análisis e identificación con los medios instrumentales disponibles en el Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales. El resultado ha sido la selección de 3 insecticidas organofosforados (OP) (dimeotato, fenitrotion, metidation), 4 insecticidas organoclorados (OC) (lindano, dicofol, clorfenson, tetradifon) y 2 herbicidas fenoxiácidos (MCPA, 2,4-D) (Para más detalles sobre la selección de los plaguicidas estudiados en esta investigación, ver apartado 4.5).

Todos estos plaguicidas, excepto lindano, clorfenson y 2,4-D, han sido aplicados en la parcela experimental.

El análisis de plaguicidas pertenecientes a diferentes grupos químicos, con distintas polaridades y comportamientos cromatográficos, exige la utilización de las técnicas de cromatografía de gases y cromatografía líquida de alta resolución, y el uso de varios detectores (ECD y NPD en Cromatografía de Gases; UV-VIS en Cromatografía Líquida).

Por otro lado, los pequeños volúmenes de agua disponibles para los análisis, debido a la baja capacidad de muestreo de los captosres en la zona no saturada, han obligado a desarrollar un procedimiento de análisis sensible y capaz de extraer todos los plaguicidas de la muestra usando todo el volumen disponible sin necesidad de dividir

la misma en alícuotas, con la consiguiente pérdida de sensibilidad.

El desarrollo del método multi-residual se ha llevado a cabo sobre muestras de agua subterránea fortificadas con los plaguicidas de interés, mediante estudios de recuperación. Se han aplicado, así mismo, los procedimientos de extracción líquido-líquido (ELL) y de extracción en fase sólida (EFS), con el fin de comparar sus características. Los análisis se han llevado a cabo mediante las técnicas de cromatografía de gases capilar (CG) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

El estudio analítico se ha realizado en dos fases bien diferenciadas: una dedicada a plaguicidas OC y OP, que pueden ser analizados mediante CG (dimeotato, lindano, fenitrotion, dicofol, metidation, clorfenson y tetradifon); y la otra dedicada a los herbicidas fenoxiácidos (MCPA y 2,4-D), los cuales se analizan más fácilmente por HPLC. Previamente, se van a indicar los procedimientos generales utilizados para la extracción de plaguicidas en aguas, así como las condiciones cromatográficas seleccionadas.

Procedimiento general usado para la extracción de plaguicidas

Extracción líquido-líquido (ELL)

Se toma un volumen adecuado de agua fortificada con plaguicidas, al nivel de 10 µg/l, y se lleva a las condiciones adecuadas de pH y salinidad. A continuación, se extrae 3 veces con el disolvente orgánico apropiado, se combinan todos los extractos y se secan sobre Na₂SO₄ anhidro, reduciendo finalmente el volumen hasta aproximadamente 5 ml en un aparato de Kuderna-Danish. El extracto orgánico obtenido se evapora hasta sequedad bajo corriente suave de nitrógeno.

Para los análisis por CG (plaguicidas OC y OP) el residuo se disuelve en hexano, mientras que para HPLC (herbicidas fenoxiácidos) se disuelve en acetonitrilo.

Extracción en fase sólida (EFS)

Un volumen adecuado de la muestra de agua fortificada con plaguicidas, acondicionada al pH óptimo, se pasa a través del cartucho de extracción (previamente acondicionado) usando vacío (150 mm Hg), a un flujo de aproximadamente 6 ml/min.

Se deja secar el cartucho pasando aire durante unos 10 minutos y se eluye con el disolvente apropiado. El extracto se analiza directamente por HPLC, mientras que para CG se debe evaporar a sequedad en corriente suave de N₂ y disolver en hexano.

Con el fin de establecer las condiciones óptimas para la EFS, se ha seguido la metodología general propuesta por Wells y Michael (1987). Así, después de controlar las condiciones iniciales de retención (fijando el volumen de muestra, nivel de fortificación y cartucho utilizado), se optimizó la etapa de elución (estudio del tipo de eluyente, estudio del volumen óptimo de eluyente). Una vez estudiada la elución, se optimizó la etapa de retención (efecto del pH, salinidad, masa de adsorbente, concentración de la muestra).

Tanto en los procedimientos de ELL como EFS, cada experiencia se realiza por duplicado y, además, se efectúa un blanco de la muestra sin fortificar en cada tanda de experimentos.

Con las muestras fortificadas, sometidas al procedimiento completo de análisis, se calculan las recuperaciones de los plaguicidas por comparación de las áreas de los picos cromatográficos con las de patrones externos.

Condiciones cromatográficas

El estudio de las condiciones cromatográficas se ha llevado a cabo con patrones de plaguicidas, previamente a los ensayos de recuperación.

Para la obtención de las condiciones óptimas que permitan la correcta separación y cuantificación de los plaguicidas, se han ensayado diferentes programas de temperatura, columnas capilares y gases portadores (CG), así como distintas fases móviles (composición y flujo) y columnas (HPLC).

Como resultado de estos estudios se seleccionaron las siguientes condiciones:

Cromatografía de gases

- Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Series II, equipado con detectores de captura de electrones (Ni ⁶³) y de Nitrógeno-Fósforo

- Columna capilar: sílice fundida H-P Ultra-2, 5% fenil metil silicona, 25 m x 0.25 mm (d.i.), espesor de film 0.33 μ m.

- Temperaturas:

inyector 270°C

detectores: ECD 300°C, NPD 270°C

horno: 90°C (1min), rampa: 30°C/min; 180°C, rampa 4°C/min; 270°C (15 min)

- Gas portador: Helio 1ml/min

- Volumen de inyección: 2 μ l

- Inyector automático H-P 7673

En las Figuras 2.3 y 2.4 se muestran los cromatogramas obtenidos por ECD y NPD para una mezcla de patrones de plaguicidas.

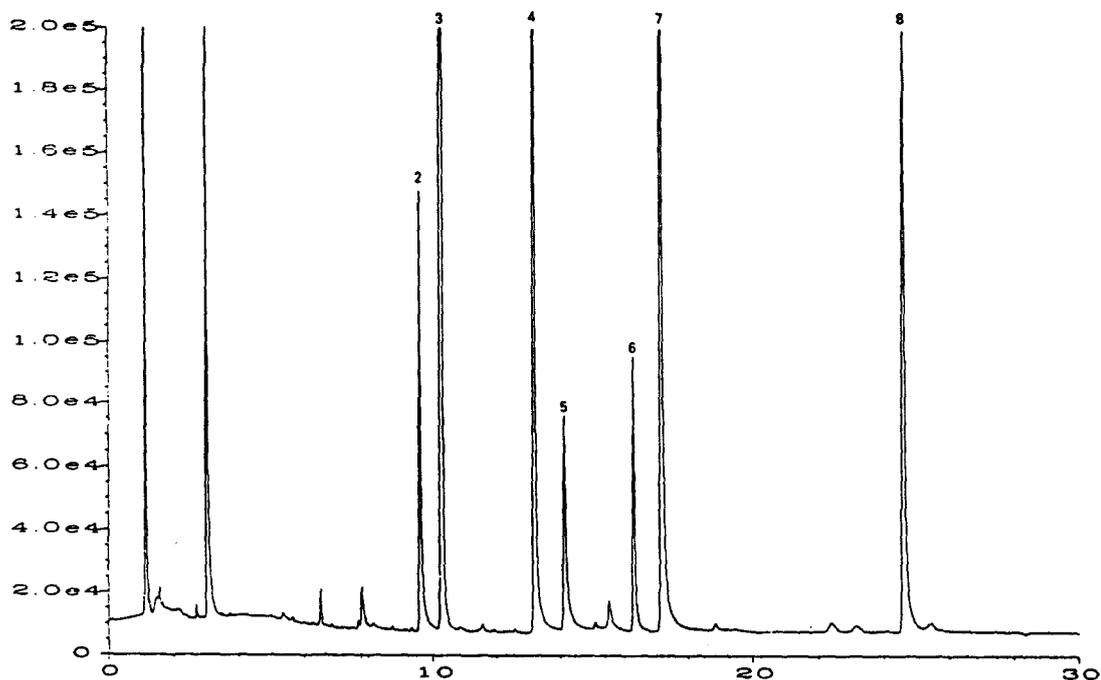


Figura 2.3. Cromatograma de una mezcla de patrones por cromatografía de gases. Detector ECD (300°C); inyección splitless 2 μ l (275°C); programa de temperaturas: 90°C (1 min); 30°C/min; 180°C; 4°C/min; 270°C (10 min). Gas portador Helio (30 cm/s). Concentración 1 μ g/ml: (2) Dimetoato, (3) Lindano, (4) Fenitrotion, (5) Dicofol, (6) Metidation, (7) Clorfenson, (8) Tetradifon.

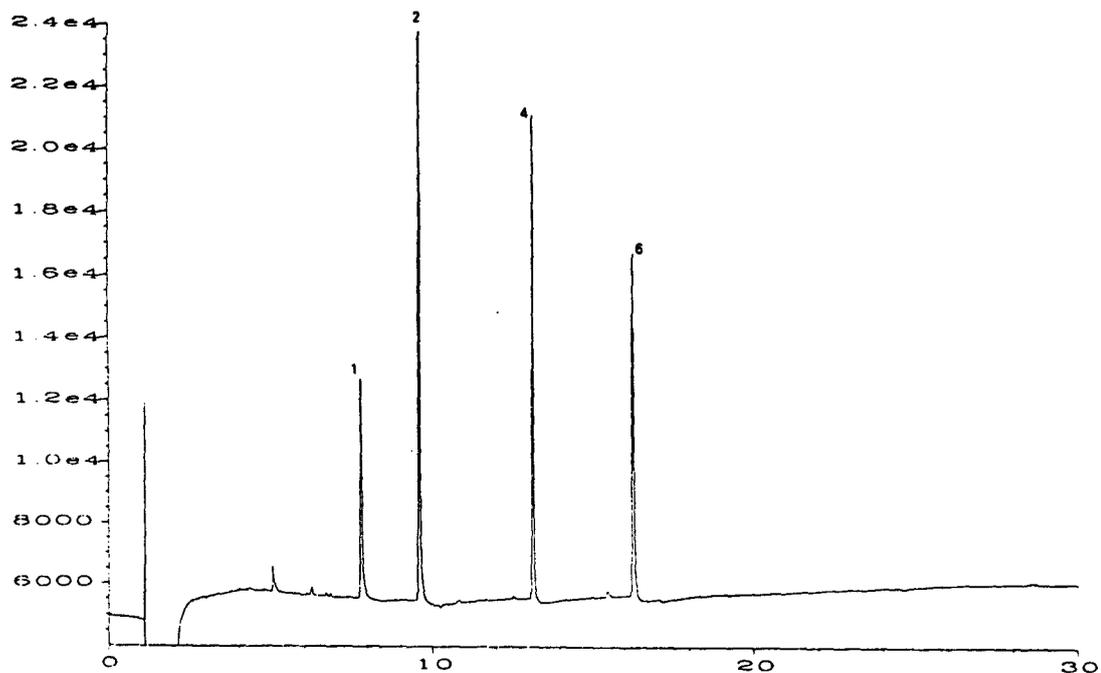


Figura 2.4. Cromatograma de una mezcla de patrones por cromatografía de gases. Detector NPD (270°C); inyección splitless 2 μ l (275°C); programa de temperaturas: 90°C (1 min); 30°C/min; 180°C; 4°C/min; 270°C (10 min). Gas portador Helio (30 cm/s). Concentración 1 μ g/ml: (1) Ometoato, (2) Dimetoato, (4) Fenitrotion, (6) Metidation.

Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

- Cromatógrafo líquido H-P 1050 con detector UV-VIS de longitud de onda variable
- Columna: Scharlau Spherisorb ODS-2, 120x4.6 mm, 3 μ m
- Fase móvil: acetonitrilo/agua (32.5: 67.5 V/V), 0.01% ácido acético
- Flujo: 0.75 ml/min, presión aproximada 72 bar
- Longitud de onda para la detección: 230 nm
- Volumen de inyección: 20 μ l

En la Figura 2.5 se muestra un cromatograma de una mezcla de patrones de MCPA y 2,4-D en las condiciones indicadas.

Análisis de plaguicidas organoclorados y organofosforados. Selección de las condiciones óptimas.

Los estudios de recuperación con estos plaguicidas se han llevado sobre una muestra de agua fortificada con la mezcla I (dimeotato, lindano, fenitrotion, dicofol, metidation, clorfenson y tetradifon) al nivel de 10 μ g/l.

En cuanto a la extracción líquido-líquido se han ensayado diferentes disolventes extractantes (diclorometano, hexano, diclorometano al 15% en hexano). Los mejores resultados correspondieron a la extracción con diclorometano, tal como se observa en la Tabla 2.1.

La baja recuperación para el más polar de estos plaguicidas, el dimeotato, mejoró al aumentar la salinidad de la muestra, mediante la adición de NaCl (Tabla 2.2).

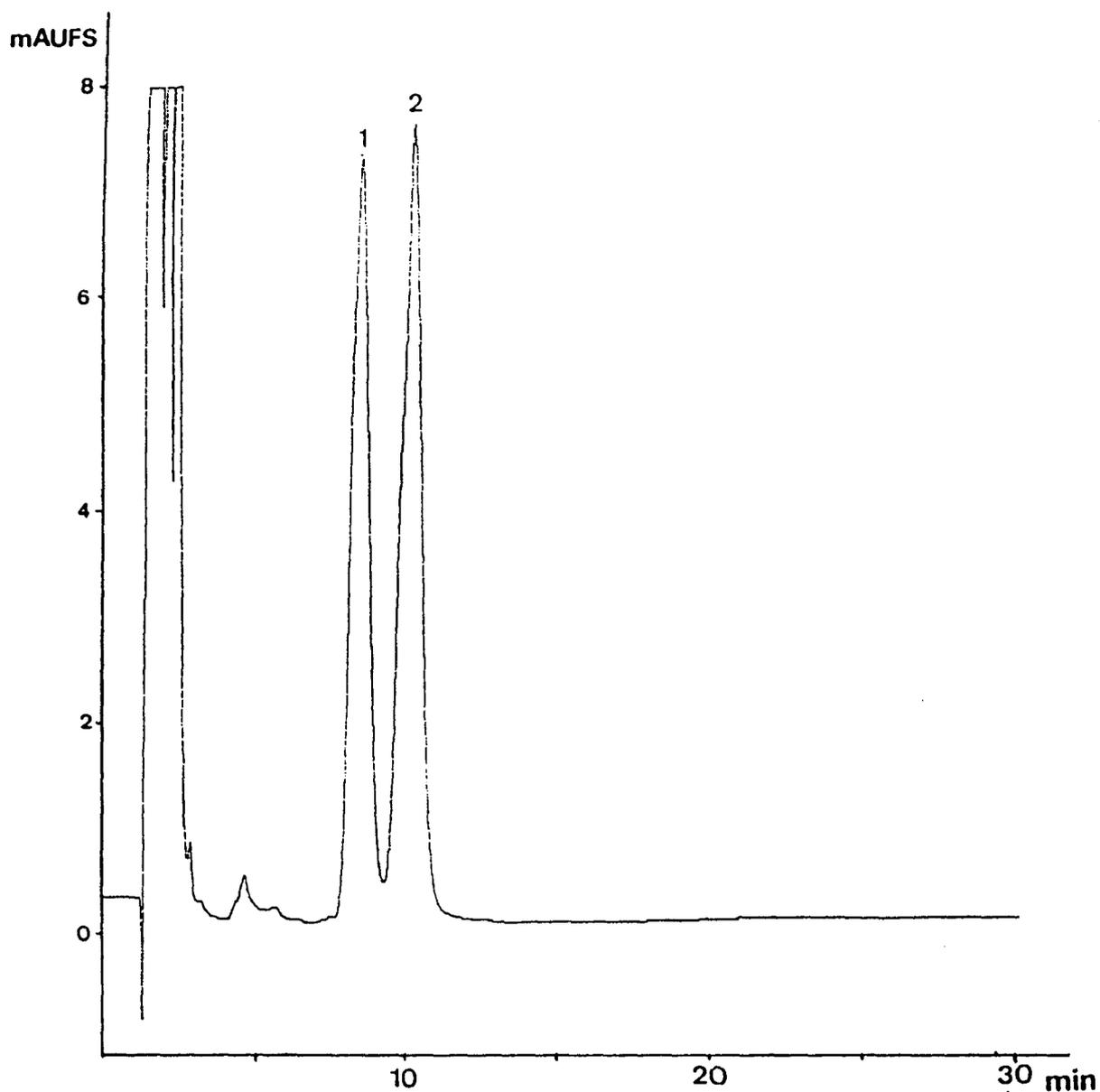


Figura 2.5. Cromatograma de una mezcla de patrones por cromatografía líquida de alta resolución. Columna C18 (120 x 4.6 mm, 3 μ m). Fase móvil: acetonitrilo:agua 0.01% ácido acético (32.5:67.5), flujo 1 ml/min. Detección UV 230 nm. Volumen inyección 20 μ l. Concentraciones: (1) 2,4-D, 4; (2) MCPA, 4 mg/l.

Tabla 2.1. Efecto del disolvente extractante sobre la recuperación de plaguicidas por ELL

PLAGUICIDA	Hexano		Diclorometano		Diclorometano 15% en hexano	
	<i>ECD</i>	<i>NPD</i>	<i>ECD</i>	<i>NPD</i>	<i>ECD</i>	<i>NPD</i>
<i>DIMETOATO</i>	n.r.	n.r.	66.0	72.5	20.6	18.2
<i>LINDANO</i>	78.0		54.5		43.0	
<i>FENITROTION</i>	108.0	108.0	85.1	85.2	78.4	72.9
<i>DICOFOL</i>	51.0		85.0		67.5	
<i>METIDATION</i>	100.0	99.0	85.5	87.0	77.0	84.8
<i>CLORFENSON</i>	79.0		86.5		81.1	
<i>TETRADIFON</i>	88.0		92.5		93.1	

n.r.: no recuperado.

Tabla 2.2. Efecto de la salinidad sobre la recuperación de plaguicidas por ELL usando diclorometano.

PLAGUICIDA	10% NaCl		15% NaCl		20% NaCl	
	<i>ECD</i>	<i>NPD</i>	<i>ECD</i>	<i>NPD</i>	<i>ECD</i>	<i>NPD</i>
<i>DIMETOATO</i>	91.1	92.4	92.5	94.0	91.0	98.0
<i>LINDANO</i>	72.0		68.0		71.7	
<i>FENITROTION</i>	93.0	97.4	89.5	92.0	102.3	98.3
<i>DICOFOL</i>	96.8		96.0		101.3	
<i>METIDATION</i>	104.3	103.8	103.0	95.5	93.0	101.3
<i>CLORFENSON</i>	94.1		89.0		94.3	
<i>TETRADIFON</i>	97.6		95.5		105.3	

El pH del agua apenas influyó en la recuperación de los plaguicidas en el rango de 3-8, por lo que no es necesario controlarlo de modo riguroso en las muestras analizadas.

Por otro lado, para 500 ml de muestra la extracción con 50 ml de diclorometano, seguida de una segunda y tercera

extracción con 25 ml condujo, en las condiciones experimentales anteriores, a recuperaciones cuantitativas, de modo que en el procedimiento recomendado se utilizan 500 ml de muestra problema, en los que se disuelven 50 g de NaCl, y se extraen con 50/25/25 ml de diclorometano.

Este procedimiento recomendado se ha aplicado con éxito a muestras fortificadas a los niveles de 1 y 0.1 µg/l, encontrándose su límite de detección entre 0.01 (lindano) y 0.13 µg/l (dicofol) (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Efecto de la concentración de la muestra usando ELL con diclorometano. Límites de detección.

PESTICIDA	10 ppb		1 ppb		0.1 ppb		LD (ppb)	
	ECD	NPD	ECD	NPD	ECD	NPD	ECD	NPD
DIMETOATO	94.5	95.5	93.0	89.7	108.0	92.7	0.06	0.02
LINDANO	79.5		73.0		63.0		0.01	
FENITROTION	106.5	95.5	96.0	86.0	128.7	77.0	0.03	0.04
DICOFOL	92.0		76.7		84.0		0.13	
METIDATION	100.5	99.5	129.3	91.0	>150	96.3	0.02	0.03
CLORFENSON	93.5		82.3		102.3		0.02	
TETRADIFON	93.5		94.5		98.7		0.02	

En cuanto a la extracción en fase sólida, se han optimizado las etapas de elución y retención. Como condiciones iniciales se fijaron: 100 ml de agua fortificada al nivel de 10 µg/l y un cartucho conteniendo 100 mg de sílice enlazada tipo C₁₈.

Entre todos los disolventes ensayados como eluyentes, los mejores resultados se han obtenido con diclorometano y acetato de etilo, siendo suficiente 1 ml para la elución cuantitativa de los plaguicidas usando cartuchos de 100 mg.

En cuanto al proceso de retención, no se observó un efecto significativo del pH ni de la salinidad sobre las recuperaciones.

Un parámetro de gran interés en la EFS es el volumen de muestra que puede pasarse a través del cartucho sin que ocurran pérdidas de analito. En la Figura 2.6 se muestran las recuperaciones de los plaguicidas después de pasar 100, 200, 500 y 1000 ml de agua, eluyendo posteriormente con 1 ml de diclorometano. Las recuperaciones pueden considerarse cuantitativas para todos los volúmenes ensayados, a excepción del dimeotato cuya recuperación nunca pasó de 40% en ninguna de las experiencias efectuadas.

Finalmente, se ha comprobado que el proceso de EFS es independiente de la concentración de plaguicidas en la muestra, al menos en el intervalo entre 10 y 0.5 µg/l. Los límites de detección del procedimiento oscilan entre 0.01 para el lindano y 0.32 para el dicofol (Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Efecto de la concentración de la muestra sobre la recuperación de plaguicidas usando EFS. Límites de detección.

PLAGUICIDA	10 ppb		1 ppb		0.1 ppb		LD (ppb)	
	ECD	NPD	ECD	NPD	ECD	NPD	ECD	NPD
DIMETOATO	94.5	95.5	93.0	89.7	108.0	92.7	0.06	0.02
LINDANO	79.5		73.0		63.0		0.01	
FENITROTION	106.5	95.5	96.0	86.0	128.7	77.0	0.03	0.04
DICOFOL	92.0		76.7		84.0		0.13	
METIDATION	100.5	99.5	129.3	91.0	>150	96.3	0.02	0.03
CLORFENSON	93.5		82.3		102.3		0.02	
TETRADIFON	93.5		94.5		98.7		0.02	

Con el procedimiento desarrollado, se consigue la extracción cuantitativa de todos los plaguicidas estudiados, a excepción del dimetoato. La baja recuperación obtenida

para este compuesto es debida a su mayor polaridad (grupo funcional N-metil amido), lo cual hace que su interacción con el adsorbente no polar (sílice enlazada en fase reversa, tipo C18) sea débil, y, en consecuencia, su retención en el cartucho baja.

Por ello, se ha estudiado, en profundidad, la etapa de retención para este plaguicida, con el fin de mejorar los resultados.

El uso de cartuchos de distinta composición no ha mejorado la recuperación (adsorbentes de sílice enlazada tipo C8, C2, fenilo y ciclohexilo), por lo que se desechó la posibilidad de utilizarlos.

De acuerdo con la necesidad de mejorar la retención del dimetoato, se ensayaron cartuchos C18 con mayor masa de adsorbente. Los resultados obtenidos, pasando 100 ml de agua fortificada al nivel de 10 $\mu\text{g}/\text{l}$, mostraron un aumento de la recuperación del dimetoato conforme aumentaba la masa de adsorbente. Sin embargo, el uso de mayores masas de adsorbente obligó a incrementar el volumen de eluyente hasta 4 ml, con el fin de conseguir una elución cuantitativa. Para la elución se utilizó acetato de etilo, en lugar de diclorometano, por la posibilidad que presenta de poder inyectarse directamente en el cromatógrafo de gases.

Por otro lado, la recuperación también mejoró al añadir sal a la muestra.

En la Tabla 2.5 se muestran las recuperaciones de todos los plaguicidas estudiados, usando cartuchos de 500 mg C18 para la EFS; en ella puede verse cómo el valor para el dimetoato es próximo al 100%.

Una vez conseguida la retención cuantitativa del dimetoato usando cartuchos de 500 mg C18, se procedió al estudio de la etapa de elución. El efecto del volumen de muestra pasada a través del cartucho se muestra en la Figura 2.7. En ella se deduce que el máximo volumen que puede

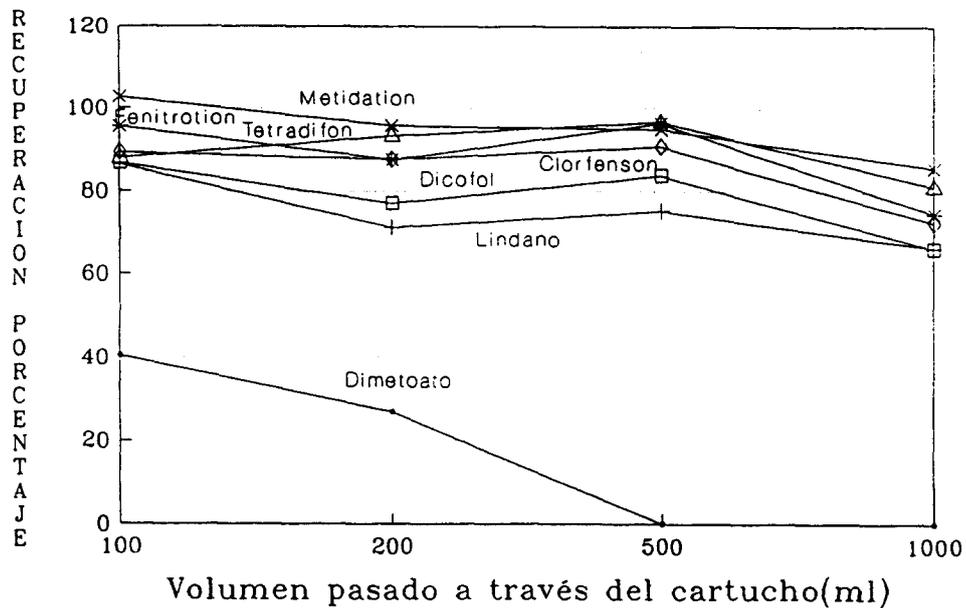


Figura 2.6. Efecto del volumen de muestra sobre las recuperaciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados por EFS con cartuchos de 100 mg C18 (contenido total 1 μ g de cada plaguicida).

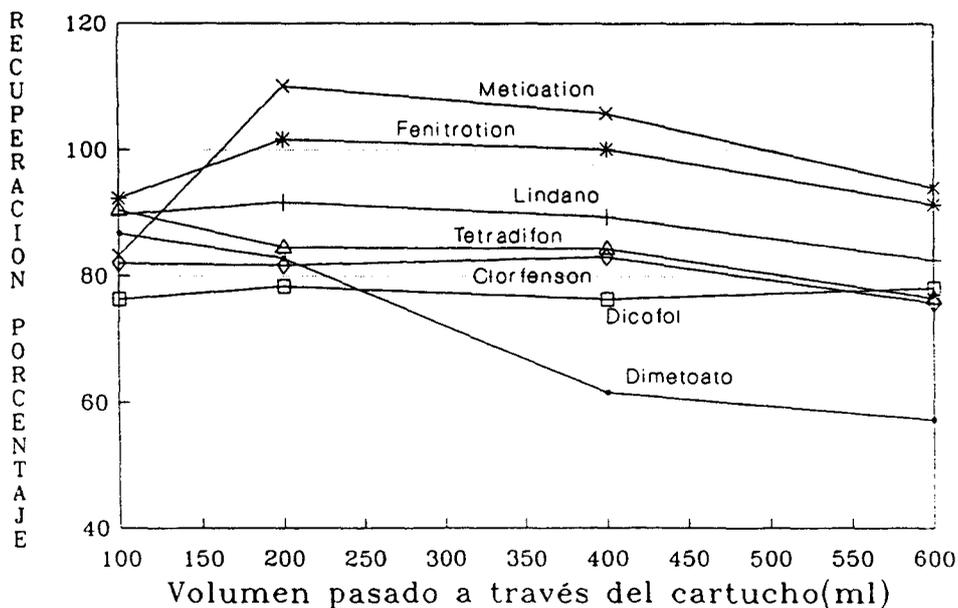


Figura 2.7. Efecto del volumen de muestra sobre las recuperaciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados por EFS con cartuchos de 500 mg C18 (contenido total 1 μ g de cada plaguicida).

pasarse es de 200 ml, ya que para mayores volúmenes ocurren pérdidas de dimetoato.

Tabla 2.5.—Recuperaciones de plaguicidas seleccionados en agua subterránea tras EFS con cartuchos C18 de 500 mg, usando diferentes eluyentes. Condiciones: 100 ml agua, 20% NaCl, concentración de plaguicidas en la muestra 10 pb de cada uno.

PLAGUICIDA	Acetato de etilo 4 ml		Diclorometano 4 ml	
	ECD	NPD	ECD	NPD
DIMETOATO	87	86	87	89
LINDANO	90		59	
FENITROTION	101	83	94	86
DICOFOL	73		76	
METIDATION	97	90	101	96
CLORFENSON	82		83	
TETRADIFON	91		87	

El siguiente parámetro estudiado fué la concentración de plaguicidas en la muestra. Para ello, se ensayaron niveles de fortificación de 10, 5, 1 y 0.1 $\mu\text{g/l}$, pasando a través del cartucho 200 ml de muestra. Los resultados obtenidos (Tabla 2.6) mostraron que las recuperaciones fueron cuantitativas en todo el rango de concentraciones; además, los límites de detección, calculados sobre las muestras fortificadas al nivel de 0.1 $\mu\text{g/l}$, fueron suficientemente bajos (inferiores a 0.1 $\mu\text{g/l}$) como para poder aplicar el procedimiento a aguas de abastecimiento urbano, conforme a la legislación vigente.

Para poder determinar niveles de dimetoato y metidation inferiores a 0.1 $\mu\text{g/l}$ fué necesario usar la señal obtenida en el detector NPD, debido a su mayor sensibilidad para estos dos compuestos.

Tabla 2.6.- Recuperaciones medias y desviaciones standard de plaguicidas seleccionados en agua subterránea fortificada a dos niveles tras EFS con cartuchos C18 de 500 mg. Condiciones: 200 ml agua, 20%NaCl, elución con 4 ml acetato de etilo.

PLAGUICIDA	1 ppb		0.1 ppb		LD (mg/l)	
	ECD	NPD	ECD	NPD	ECD	NPD
DIMETOATO	75±8	82±7		83±7	-	0.02
LINDANO	83±11		68±8		0.004	
FENITROTION	96±1	90±6		85±8	0.007	0.012
DICOFOL	79±13		78±12		0.05	
METIDATION	-	107±8		113±9	-	0.03
CLORFENSON	90±7		88±14		0.009	
TETRADIFON	85±7		83±8		0.01	

En las Figuras 2.8 y 2.9 se muestran los cromatogramas de un extracto de agua subterránea fortificada al nivel de 1 µg/l, obtenido mediante EFS (200 ml de muestra conteniendo 20% de sal; cartucho de 500 mg C18; elución con 4 ml de acetato de etilo; extracto final evaporado bajo corriente suave de nitrógeno hasta aproximadamente 200 µl).

Análisis de herbicidas fenoxiácidos. Selección de las condiciones óptimas.

Los estudios de recuperación de estos plaguicidas se han llevado sobre una muestra de agua fortificada con la mezcla II (MCPA y 2,4-D) al nivel de 10 µg/l.

Para el estudio de la extracción líquido-líquido se ha escogido el diclorometano como disolvente, fijando el pH de la muestra a un valor de, aproximadamente, 1 con H₂SO₄.

Las recuperaciones de MCPA y 2,4-D más altas se obtuvieron en medio 10% NaCl. Además, fué necesario usar volúmenes de diclorometano de, al menos, 100 ml en la primera extracción y 50 ml en la segunda y tercera. El procedimiento recomendado utiliza 500 ml de muestra problema, a la que se añaden 10 ml de H₂SO₄ concentrado y

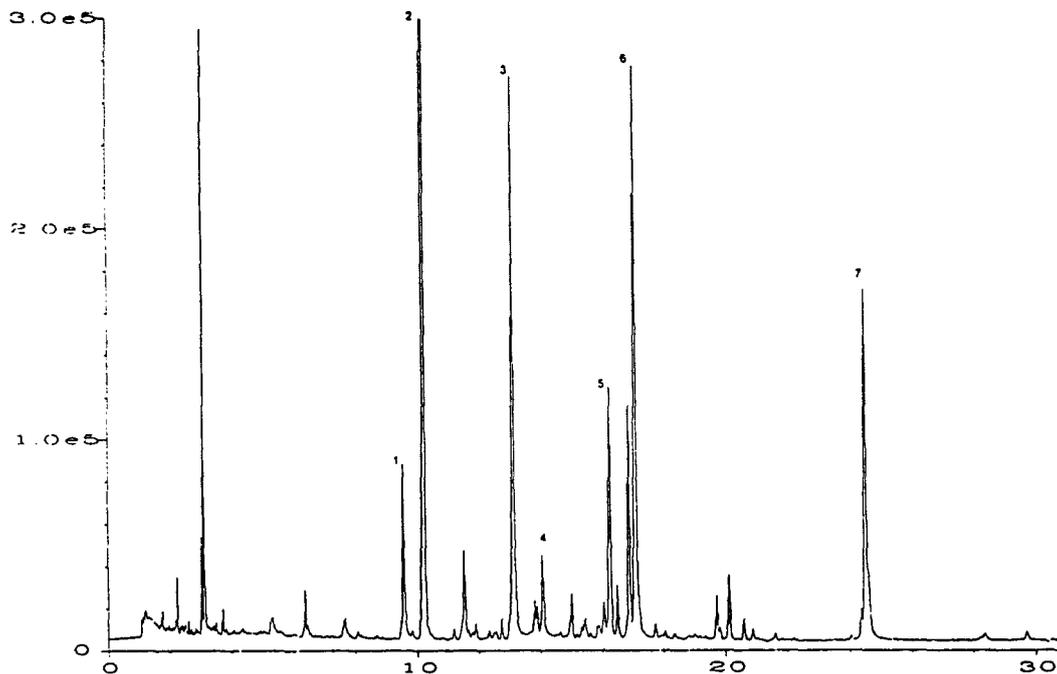


Figura 2.8. Cromatograma de un extracto de agua subterránea fortificada al nivel de 1 $\mu\text{g/l}$ (EFS) por cromatografía de gases. Detector ECD (300 $^{\circ}\text{C}$); inyección splitless 2 μl (275 $^{\circ}\text{C}$); programa de temperaturas: 90 $^{\circ}\text{C}$ (1 min); 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 180 $^{\circ}\text{C}$; 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 270 $^{\circ}\text{C}$ (10 min). Gas portador Helio (30 cm/s). (1) Dimetoato, (2) Lindano, (3) Fenitrotion, (4) Dicofol, (5) Metidation, (6) Clorfenson, (7) Tetradifon.

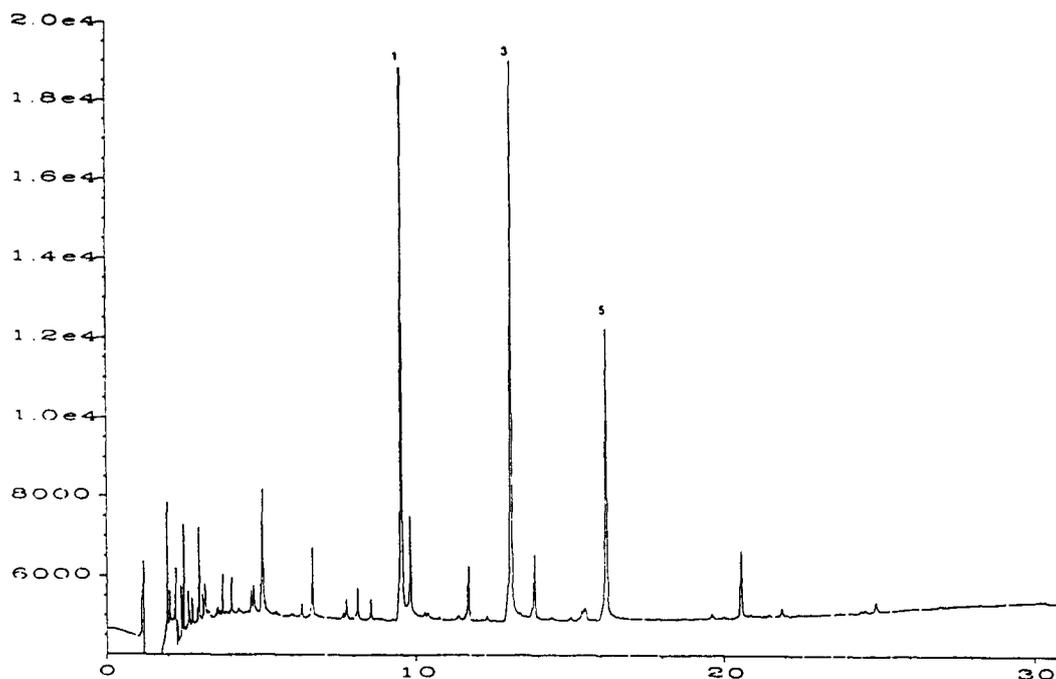


Figura 2.9. Cromatograma de un extracto de agua subterránea fortificada al nivel de 1 $\mu\text{g/l}$ (EFS) por cromatografía de gases. Detector NPD (270 $^{\circ}\text{C}$); inyección splitless 2 μl (275 $^{\circ}\text{C}$); programa de temperaturas: 90 $^{\circ}\text{C}$ (1 min); 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 180 $^{\circ}\text{C}$; 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 270 $^{\circ}\text{C}$ (10 min). Gas portador Helio (30 cm/s). (1) Dimetoato, (3) Fenitrotion, (5) Metidation.

50 g NaCl. La extracción se efectúa con 100/50/50 ml de diclorometano.

Este procedimiento se ha aplicado a muestras fortificadas a los niveles de 8, 1 y 0.1 µg/l. Las recuperaciones, así como los límites de detección, se pueden ver en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Efecto de la concentración de la muestra sobre las recuperaciones de herbicidas fenoxiácidos usando ELL. Límites de detección.

PLAGUICIDA	8 ppb	1 ppb	0.1 ppb*	LD (ppb)
MCPA	94.9	82.4	65.4	0.12
2,4-D	88.3	88.1	120	0.12

* Utilizando un volumen final de 250 µl de acetonitrilo.

El esquema aplicado para el estudio de la extracción en fase sólida es similar al indicado para plaguicidas OC y OP. Las condiciones iniciales seleccionadas fueron: 100 ml de agua, fortificada al nivel de 40 µg/l y acidificada a pH 2 con HCl, y un cartucho conteniendo 100 mg de absorbente tipo C₁₈.

En cuanto a la etapa de elución, se han ensayado metanol, acetato de etilo y acetona como eluyentes. Se ha escogido finalmente el metanol, pudiendo efectuar la elución con volúmenes tan bajos como 125 µl sin pérdidas en la recuperación.

La etapa de retención también se han optimizado, estudiando el efecto del pH, volumen de muestra y concentración de plaguicidas. La Figura 2.10 muestra el efecto del volumen de muestra pasado a través de un cartucho de 100 mg C₁₈. Puede observarse que para obtener recuperaciones cuantitativas el máximo volumen que puede pasarse es de 200 ml.

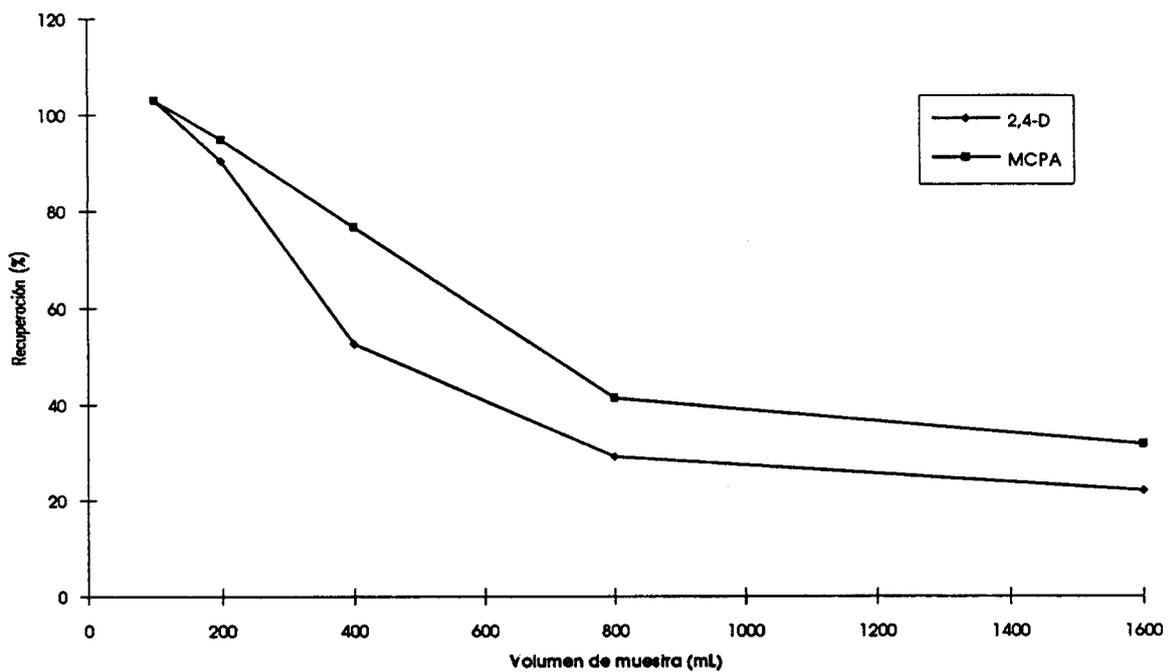


Figura 2.10. Efecto del volumen de muestra sobre las recuperaciones de MCPA y 2,4-D por EFS con cartuchos de 100 mg C18 (contenido total 4 μ g de cada plaguicida).

Finalmente, se ha comprobado el efecto de la concentración del plaguicida a tres niveles de fortificación diferentes (20, 10 y 1 µg/l). Como se observa en la Tabla 2.8, las recuperaciones son independientes de la concentración y el límite de detección es próximo a 0.2 µg/l

Tabla 2.8. Efecto de la concentración de la muestra sobre las recuperaciones de herbicidas fenoxiácidos usando EFS. Límites de detección.

PLAGUICIDA	20 ppb	10 ppb	1 ppb*	LD (ppb)
MCPA	94.8	103	94.7	0.29
2,4-D	90.4	90.5	94.6	0.25

* Utilizando un volumen final de 250 ml de acetonitrilo.

Procedimiento aplicado para el análisis de plaguicidas organoclorados y organofosforados en aguas subterráneas

El procedimiento aplicado se basa en la extracción líquido-líquido, en las condiciones experimentales óptimas seleccionadas anteriormente: 500 ml de muestra problema, en los que se disuelven 50 g de NaCl, se extraen tres veces, en embudo de decantación, con 50/25/25 ml de diclorometano. Se concentra el extracto en Kuderna-Danish y se evapora a sequedad en corriente de nitrógeno. El residuo se disuelve en 500 µl de hexano (factor de concentración igual a 1000) y se inyecta, finalmente, en el cromatógrafo de gases con ECD y NPD, en las condiciones instrumentales indicadas en el apartado de "condiciones cromatográficas".

En las Figuras 2.11 y 2.12 se muestran los cromatogramas de un extracto de agua subterránea en el que se detectaron plaguicidas.

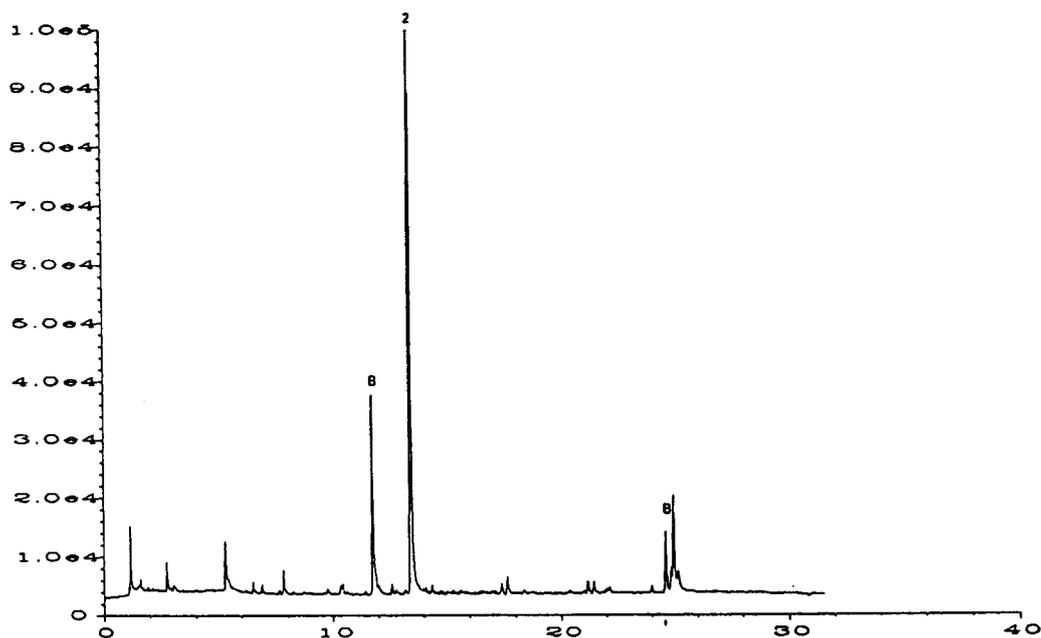


Figura 2.11. Cromatograma de un extracto de agua subterránea (ELL) por cromatografía de gases. Detector ECD (300°C); inyección splitless 2 μ l (275°C); programa de temperaturas: 90°C (1 min); 30°C/min; 180°C; 4°C/min; 270°C (10 min). Gas portador Helio (30 cm/s). (2) Fenitrotion.

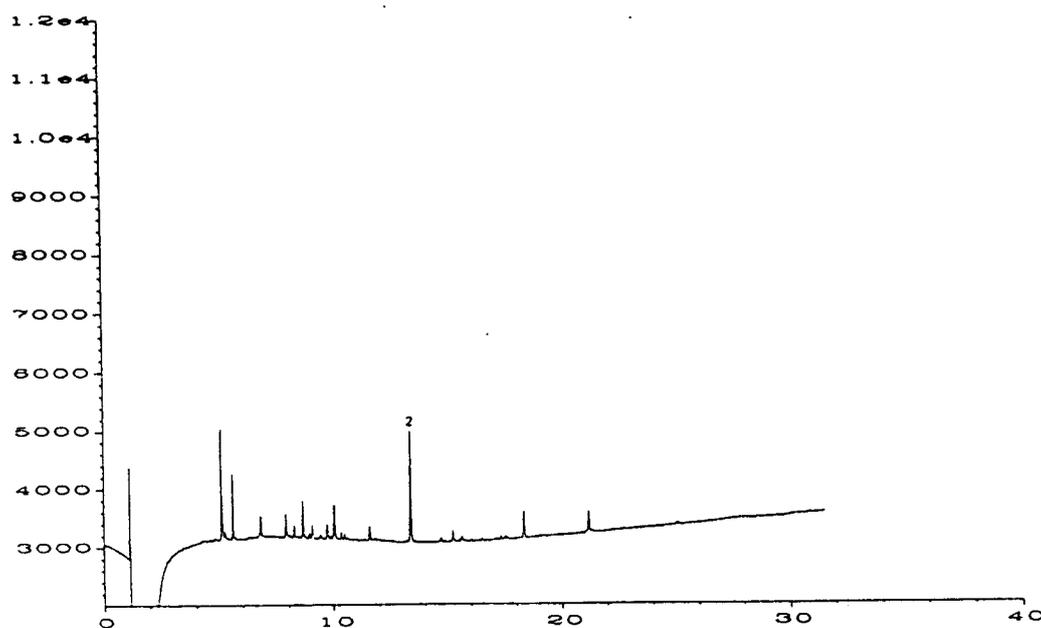


Figura 2.12. Cromatograma de un extracto de agua subterránea (ELL) por cromatografía de gases. Detector NPD (270°C); inyección splitless 2 μ l (275°C); programa de temperaturas: 90°C (1 min); 30°C/min; 180°C; 4°C/min; 270°C (10 min). Gas portador Helio (30 cm/s). (2) Fenitrotion.

Procedimiento aplicado para el análisis de herbicidas fenoxiácidos en aguas subterráneas.

El procedimiento aplicado se basa en la extracción líquido-líquido de los herbicidas, en las condiciones experimentales óptimas seleccionadas: 500 ml de agua, a la cual se le añaden 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y 50 g de NaCl, se extraen en embudo de decantación con 100 ml de diclorometano. Se efectúa una segunda y tercera extracción con 50 ml del mismo disolvente cada vez; se evapora el extracto orgánico, primero en Kuderna-Danish y posteriormente hasta sequedad bajo corriente suave de nitrógeno, y, finalmente, se disuelve el residuo en 500 µl de acetonitrilo (factor de concentración de 1000). El extracto final se inyecta en el equipo de HPLC, tal como se indica en el apartado de "condiciones cromatográficas".

En ninguna de las muestras de agua subterránea analizadas se detectaron los herbicidas fenoxiácidos 2,4-D y MCPA.

Procedimiento aplicado a muestras de disolución intersticial de la zona no saturada.

Determinación conjunta de plaguicidas organoclorados organofosforados y herbicidas fenoxiácidos.

Se ha desarrollado un nuevo procedimiento multiresidual que permite la extracción de plaguicidas OC y OP, así como de los herbicidas MCPA y 2,4-D, en una misma muestra de agua sin necesidad de tomar alicuotas para el análisis de cada uno de ellos. Este procedimiento está diseñado especialmente para aquellas situaciones en las que se dispone de volúmenes limitados de muestra (por ejemplo, agua intersticial de la zona no saturada).

El proceso supone la extracción líquido-líquido de los plaguicidas OC y OP en las condiciones mencionadas anteriormente (50/25/25 ml diclorometano), con posterior inyección del extracto orgánico final en el cromatógrafo de

gases con ECD y NPD. Posteriormente, la fase acuosa resultante de la extracción anterior se acidifica con 10 ml de H₂SO₄ concentrado y se extrae con diclorometano (100/50/50 ml) para la determinación de MCPA y 2,4-D. El extracto obtenido en esta ocasión se concentra y se inyecta en el equipo de HPLC en las condiciones instrumentales indicadas anteriormente. En la Figura 2.13 se muestra un esquema del procedimiento aplicado.

En la Tabla 2.9 se muestran los resultados obtenidos aplicando este procedimiento a una muestra fortificada al nivel de 10 µg/l, pudiendo observarse que el procedimiento aplicado es satisfactorio.

Tabla 2.9. Recuperaciones de plaguicidas OC, OP y herbicidas fenoxiácidos usando el procedimiento conjunto de ELL.

PLAGUICIDA	10 ppb	
	ECD	NPD
DIMETOATO	92.1 (1.4)	92.7 (4.1)
LINDANO	68.1 (4.3)	
FENITROTION	85.6 (1.0)	84.1 (5.1)
DICOFOL	78.9 (0.9)	
METIDATION	92.2 (1.6)	94.2 (4.3)
CLORFENSON	86.2 (0.8)	
TETRADIFON	95.4 (0.8)	
	<i>HPLC-UV-Vis</i>	
2,4-D	81.3 (3.4)	
MCPA	84.7 (4.4)	

La precisión, expresada como desviación standard relativa para tres réplicas, aparece entre paréntesis.

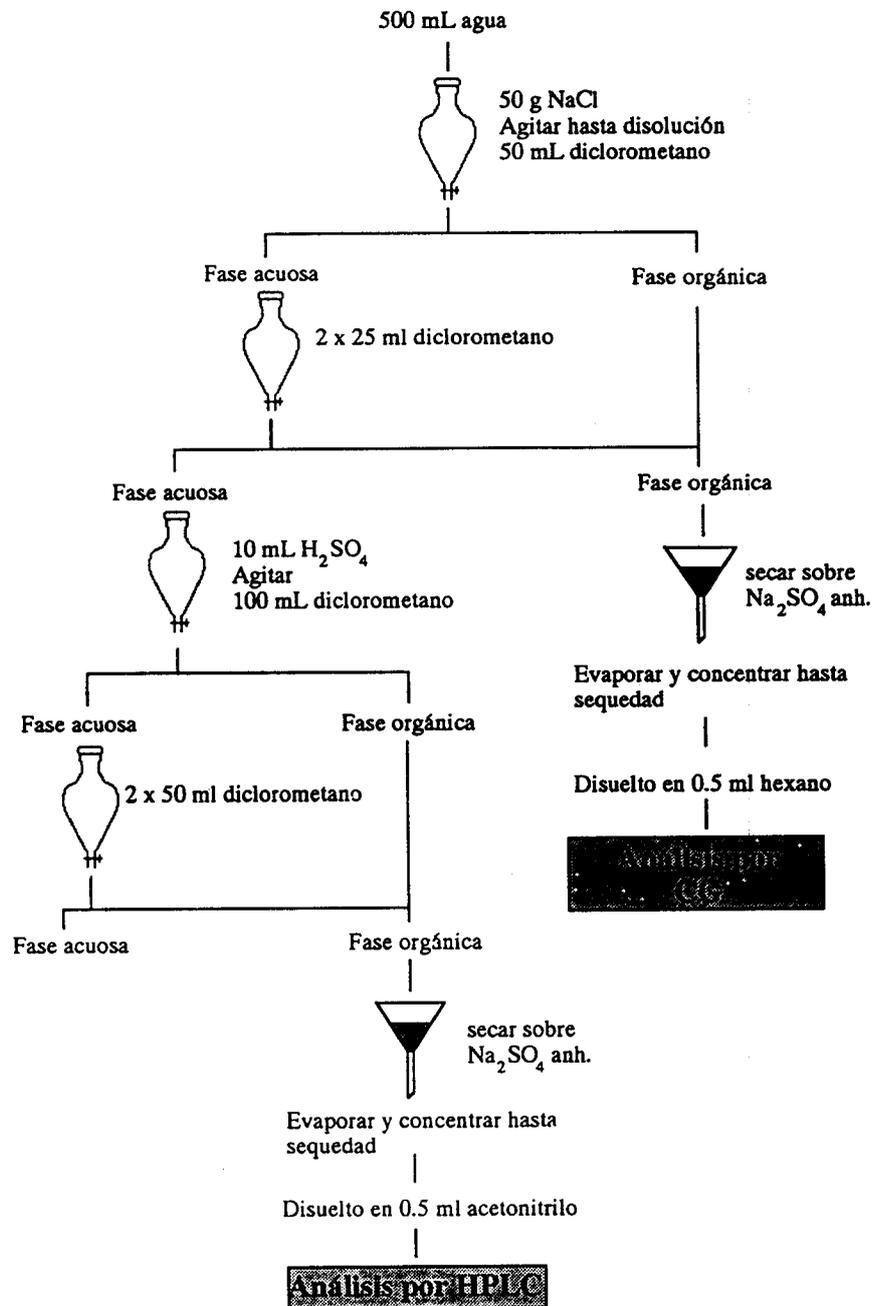


Figura 2.13. Esquema de procedimiento conjunto para la extracción (ELL) de plaguicidas organoclorados, organofosforados y los herbicidas MCPA y 2,4-D.

En las Figuras 2.14 y 2.15 pueden verse los cromatogramas (CG/ECD y CG/NPD) de un extracto de muestra de la zona no saturada tomada con el captor a 1 m de profundidad. Este extracto tuvo que diluirse 100 veces antes de inyectarlo en el cromatógrafo, debido a las altas concentraciones de plaguicidas y de interferentes orgánicos presentes en esta muestra. En estas figuras puede observarse claramente la presencia, en altas concentraciones, de dimetoato, metidation y tetradifon. Esta muestra se tomó el 12/10/1991, ocho días después de la aplicación de plaguicidas en la parcela experimental.

Las Figura 2.16 y 2.17 muestran los cromatogramas (CG/ECD y CG/NPD) de una muestra de la zona no saturada tomada a 1.5 m de profundidad, en la misma fecha. Los plaguicidas detectados aparecen en concentraciones mucho más bajas que en el ejemplo anterior.

En la Figura 2.18 aparece el cromatograma (HPLC/UV-VIS) de una muestra tomada a 1 m de profundidad, 8 días después del tratamiento. En ella puede observarse el pico correspondiente al herbicida MCPA.

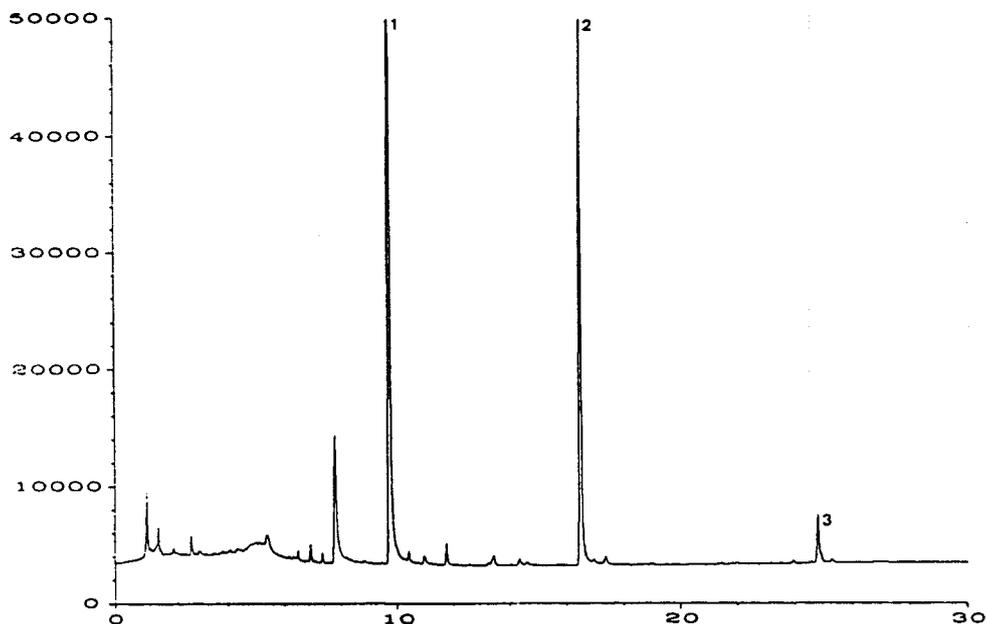


Figura 2.14. Cromatograma de un extracto de agua de la zona no saturada tomada a la profundidad de 1 m (ELL) por cromatografía de gases (diluido 100 veces). Detector ECD (300°C); inyección splitless 2 μ l (275°C); programa de temperaturas: 90°C (1 min); 30°C/min; 180°C; 4°C/min; 270°C (10 min). Gas portador Helio (30 cm/s). (1) Dimetoato, (2) Metidation, (3) Tetradifon.

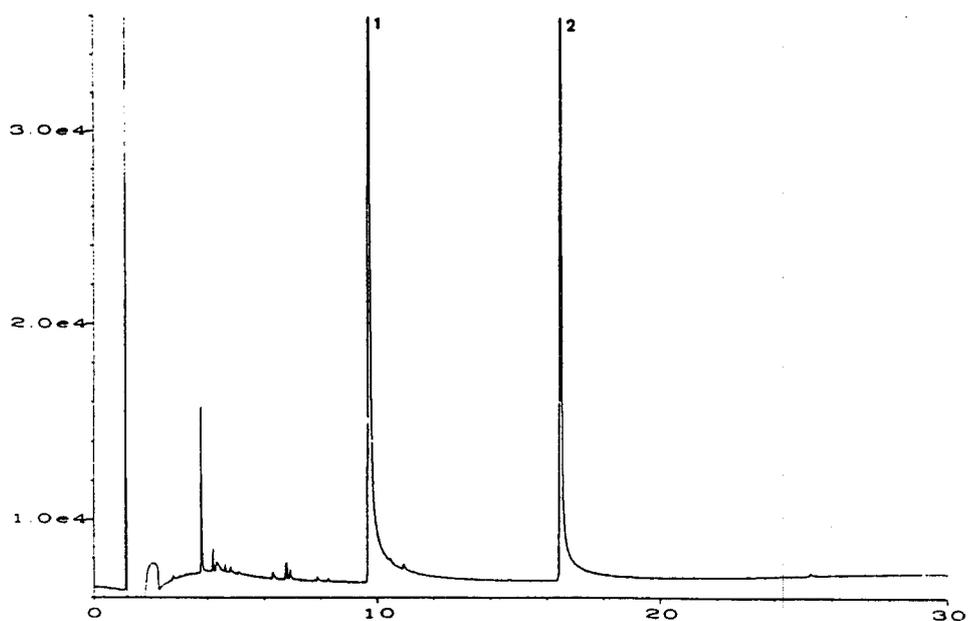


Figura 2.15. Cromatograma de un extracto de agua de la zona no saturada tomada a la profundidad de 1 m (ELL) por cromatografía de gases (diluido 100 veces). Detector NPD (270°C); inyección splitless 2 μ l (275°C); programa de temperaturas: 90°C (1 min); 30°C/min; 180°C; 4°C/min; 270°C (10 min). Gas portador Helio (30 cm/s). (1) Dimetoato, (2) Metidation.

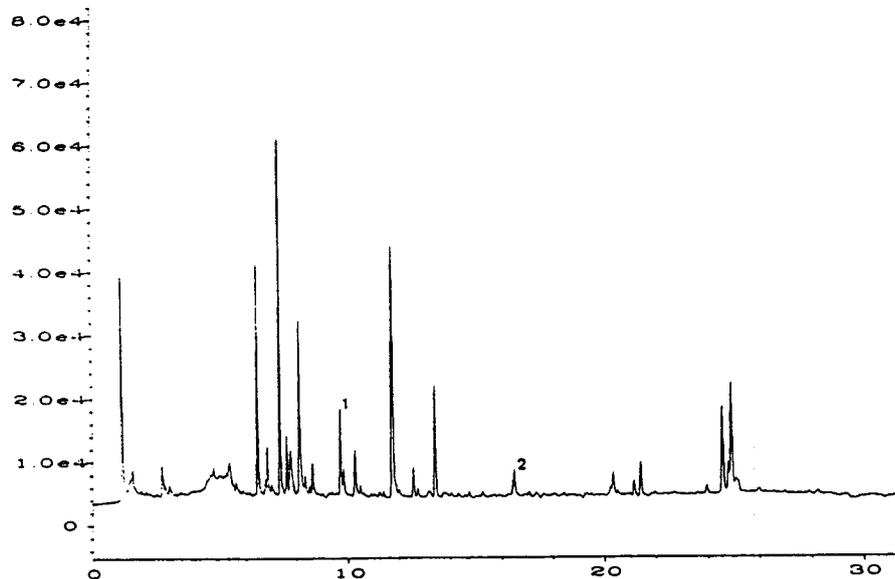


Figura 2.16. Cromatograma de un extracto de agua de la zona no saturada tomada a la profundidad de 1.5 m (ELL) por cromatografía de gases. Detector ECD (300°C); inyección splitless 2 μ l (275°C); programa de temperaturas: 90°C (1 min); 30°C/min; 180°C; 4°C/min; 270°C (10 min). Gas portador Helio (30 cm/s). (1) Dimetoato, (2) Metidation.

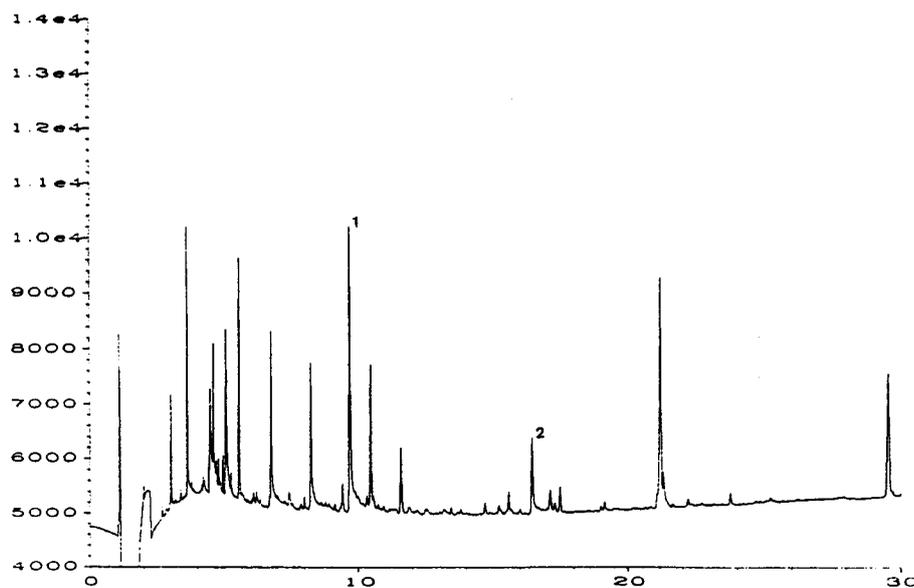


Figura 2.17. Cromatograma de un extracto de agua de la zona no saturada tomada a la profundidad de 1.5 m (ELL) por cromatografía de gases. Detector NPD (270°C); inyección splitless 2 μ l (275°C); programa de temperaturas: 90°C (1 min); 30°C/min; 180°C; 4°C/min; 270°C (10 min). Gas portador Helio (30 cm/s). (1) Dimetoato, (2) Metidation.

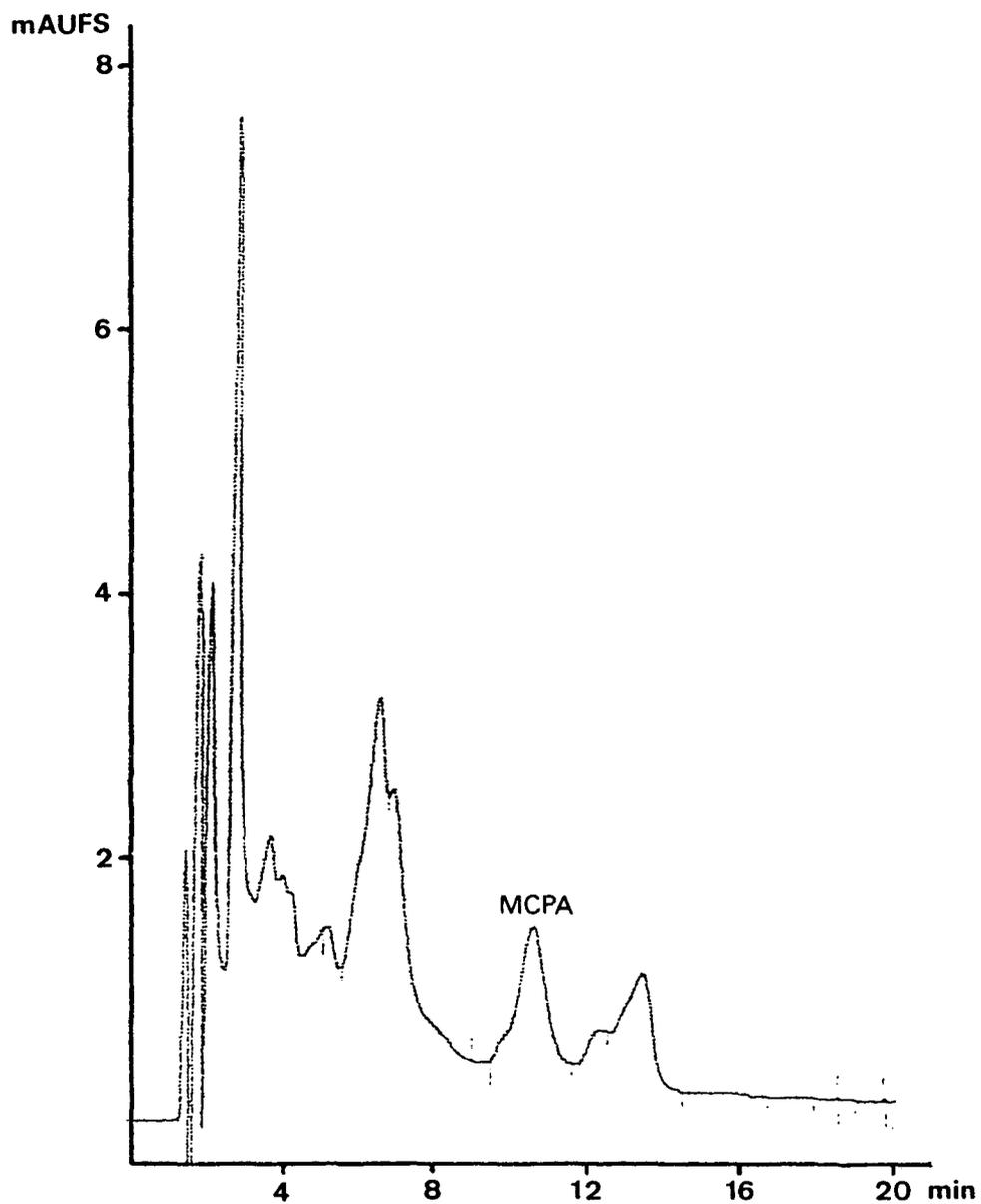


Figura 2.18. Cromatograma de un extracto de agua de la zona no saturada tomada a la profundidad de 1 m (ELL) por cromatografía líquida de alta resolución. Columna C18 (120 x 4.6 mm, 3 μ m). Fase móvil: acetonitrilo:agua 0.01% ácido acético (32.5:67.5), flujo 1 ml/min. Detección UV 230 nm. Volumen inyección 20 μ l.

**3. GEOLOGIA E HIDROGEOLOGIA
DE LA PLANA DE CASTELLON**

3.1. GEOLOGIA

Introducción

La Plana de Castellón es una llanura litoral que se extiende entre las poblaciones de Benicásim y Almenara. Sus límites son, al norte la Sierra del Desierto de Las Palmas, al sur y oeste la Sierra del Espadán y al este el Mar Mediterráneo (figura 3.1). La extensión aproximada es de 450 km².

Por su mitad septentrional está atravesada por el río Mijares y el límite meridional viene a coincidir con el curso bajo del río Palancia.

Sobre la Plana de Castellón se asientan las poblaciones de Benicasim, Castellón, Almazora, Villareal, Burriana, Nules, Moncófar, La Llosa, Chilches, Vall de Uxó, Onda y Almenara. Aproximadamente el 80 % de su superficie (alrededor de 31.000 Has) están dedicadas al cultivo de regadío, esencialmente de cítricos. La actividad industrial también es notable, destacando el sector azulejero que se concentra en las poblaciones de Onda, Alcora, Villareal y Nules.

De norte a sur, está atravesada por la carretera nacional 340, la autopista A-7 y la línea férrea; carreteras comarcales y caminos en buen estado conforman la red viaria de la Plana.

Desde el punto de vista geológico, la Plana de Castellón es una llanura costera, de forma aproximadamente triangular, individualizada como una gran depresión limitada por líneas de fracturación de importante salto: unos 800 metros en el Desierto de las Palmas y 400-500 metros en la Sierra de Espadán. Forma el extremo meridional de la denominada Zona

Oriental Fallada de la rama aragonesa de la Cordillera Ibérica y está influenciada tanto por las directrices ibéricas (NW-SE) como por las catalánides (NNE-SSW), que interaccionan dando lugar a una red de bloques que basculan hacia el mar y de fosas que han sido rellenadas por sedimentos durante el Terciario y Cuaternario.

En un esquema simplista, se puede considerar que la Plana está formada por materiales pliocenos y cuaternarios que reposan, en algunos sectores, sobre materiales miocénicos y, en otros, directamente sobre materiales mesozoicos, cretácicos y/o jurásicos en el área septentrional, y triásicos en la meridional.

Morfológicamente, pertenece a la unidad denominada Llanuras Costeras y es una llanura de escasa pendiente que se resuelve hacia el interior por una rampa de erosión que llega a penetrar en los relieves montañosos de borde.

Desde el punto de vista hidrogeológico, la Plana de Castellón constituye un subsistema acuífero (nº 56.01) que forma parte del Sistema 56, denominado Sierra de Espadán - Plana de Castellón - Plana de Sagunto (figura 3.2).

Son numerosas las referencias que se tienen sobre la características geológicas de la Plana de Castellón. El estudio más completo, y también el más reciente, es "Planas de Castellón y Sagunto. Serie Manuales de de Utilización de Acuíferos", del ITGE (1989). Por ello, en este capítulo se presenta una síntesis de dicho trabajo remitiendo para más información a dicho manual.

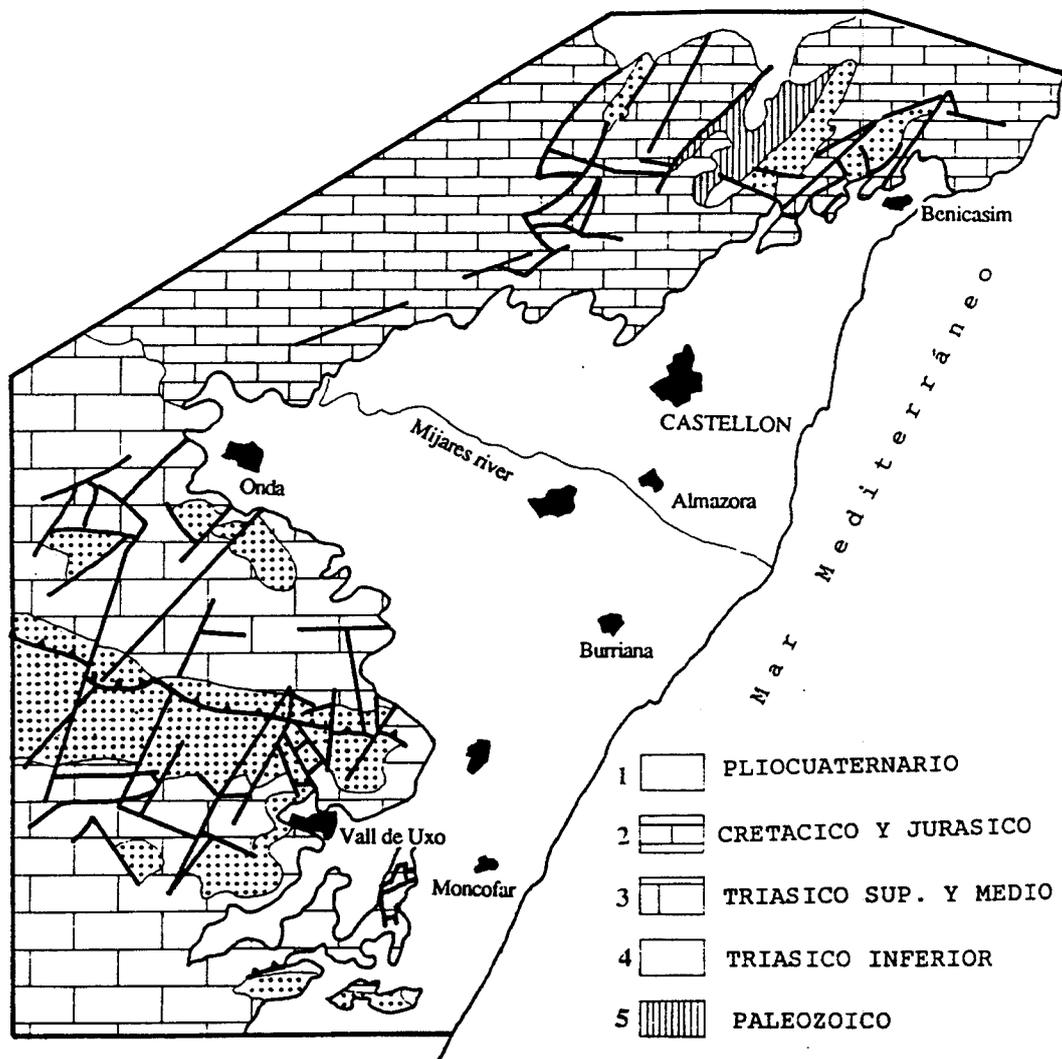


Figura 3.1. Mapa geológico de la Plana de Castellón
 1: Gravas, conglomerados, arenas y arcillas. 2: Calizas
 3: Dolomías, margas y yesos. 4 y 5 : Areniscas



Figura 3.2. Situación hidrogeológica del subsistema Plana de Castellón y subsistemas colindantes

Materiales preorogénicos

Paleozoico

Los materiales paleozoicos están constituidos por una sucesión monótona de pizarras grises o pardas que alternan con areniscas micáceas y algún lecho de microconglomerado.

Triásico

EL Triásico aflora al norte de la Plana en la Sierra del Desierto y más al sur en la Sierra de Espadán, donde estos materiales son dominantes. En ambos sectores, este periodo mesozoico se presenta en facies germánica típica: Buntsandstein, Muschelkalk y Keuper, que se hacen corresponder al Triásico inferior, medio y superior, respectivamente.

Facies Buntsandstein

Se pueden diferenciar tres tramos:

Tramo inferior: Formado por argilitas y pizarras de color violeta y rojizo, con algunas intercalaciones de areniscas. Presenta una potencia del orden de 100 metros.

Tramo medio: Constituido por areniscas de color pardo-rojizo con cemento silíceo de aspecto homogéneo y masivo, con una potencia del orden de 160 metros.

Tramo superior: Compuesto por arcillas algo arenosas y micáceas con algunas pasadas de areniscas rojas tableadas. Es un tramo de espesor no superior a 200 metros.

A techo de este tramo superior existe un pequeño paquete de margas abigarradas y argilitas, de aspecto pizarroso, correspondientes a la facies Röt, que se presenta con gran discontinuidad.

Facies Muschelkalk

En la Sierra de Espadán aparecen estos materiales profusamente. Se ha podido establecer la serie completa (IGME, 1974. Hoja de Segorbe) que consta, de muro a techo, de los siguientes tramos:

- Calizas dolomíticas de color pardo-rojizo en bancos de poco espesor, con una potencia máxima de 150 metros.
- Arcillas margosas rojizas y de aspecto pizarroso con niveles calcáreo grises. La potencia de este tramo es de 40 metros.
- Calizas dolomíticas tableadas. Potencia de 80 - 100 metros.
- Calizas micríticas. Potencia de 40 metros.

En el sector septentrional (Desierto de las Palmas) la serie está más condensada.

Facies Keuper

Los materiales de facies Keuper son de carácter plástico y están frecuentemente afectados por procesos tectónicos; por ello, sus afloramientos son muy irregulares tanto en extensión como en geometría. Su potencia es muy variable y, donde ha sido posible determinarla, es del orden de 100 metros, aunque en algunos sectores puede ser de 300 - 400 metros, como es el caso de Alfara de Algimia.

Jurásico

El Liásico se muestra como una sucesión de calizas grises o amarillentas, oquerosas y brechoides en la base, con intercalación de algunos niveles dolomíticos, margosos y margocalizos. A techo aparecen biomicritas en capas gruesas, con nódulos de sílex interestratificados. La potencia total es de unos 150 metros.

El Dogger no está bien definido, comprendiendo una serie tránsito entre el Lías y el Malm compuesta por 35 metros de calizas bioclásticas gris rojizas, masivas o tableadas, con nódulos de sílex interestratificados, en la base. Hacia techo se identifican calizas rojizas con oolitos ferruginosos y abundante fauna de Ammonites.

Finalmente el Malm abarca una potente serie carbonatada correspondiente al Oxfordiense -Kimmeridgiense, de 170 metros de potencia, donde alternan niveles de micritas, margas y calizas bioclásticas, y existen intercalaciones arenosas, más frecuentes hacia techo.

Cretácico

Los materiales cretácicos afloran en toda el área de la Sierra de Oropesa y en el extremo meridional del Desierto de las Palmas.

Se trata de calizas y calizas arenosas correspondientes al Cretácico inferior, calizas y margas negras en el Aptiense, arenas en el Albiense y calizas y calizas dolomíticas en el Cretácico superior.

Materiales postorogénicos

Son los materiales de relleno que constituyen la Plana de Castellón. Esta plana es el resultado de la construcción aluvial realizada por el Río Mijares, la Rambla de la Viuda y los barrancos procedentes de los relieves circundantes.

Estos materiales han ido rellenando una cubeta tectónica, abierta al mar, afectada por una serie de fallas que dan lugar a que esta cubeta se compartimente en una serie de bloques desigualmente levantados. La sedimentación se inició en el Terciario llegando hasta nuestros días.

Terciario

Son materiales de facies continental, poco representados en afloramientos superficiales en este sector, pertenecientes al Oligoceno superior-Mioceno inferior. A grandes rasgos forman una serie esencialmente conglomerática con cantos de areniscas, calizas, dolomías y cuarcitas con matriz arcillosa o limosa-arenosa y cemento calcáreo. Existen también algunos niveles de areniscas.

Cerca de la Font del Molí, en el sector nororiental, se ha reconocido la presencia de materiales miocénicos en un sondeo que alcanzó 170 metros de profundidad, y algo más la sur, en El Pinar (Castellón) y Burriana se han encontrado a profundidades superiores a los 200 metros.

Cuaternario

La distribución espacial de los depósitos cuaternarios, desde los relieves mesozoicos hasta el mar, es la siguiente: depósitos de gravedad en las zonas más elevadas, a continuación los de colada de barro, una alternancia de depósitos tipo "braided" y de mantos de arroyada y finalmente los depósitos de marismas.

También se detecta una gradación hacia los extremos de la plana, donde los depósitos tipo *braided* son sustituidos por los de aguas torrenciales.

La potencia de los sedimentos cuaternarios se ha podido establecer en base a datos de sondeos. Esta potencia es muy variable siendo de unos pocos metros en la proximidades de los relieves montañosos hasta de más de 200 metros, los cuales se alcanzan en algunos sondeos. A grandes rasgos se considera, en base a las columnas de sondeos, la existencia de una zona superior con sedimentos de tipo conglomerático y gravas y otra inferior donde predominan las arcillas, las cuales alternan con gravas y conglomerados.

3.2.HIDROGEOLOGIA

Definición del acuífero

El subsistema acuífero de la Plana de Castellón (Subsistema 56.01) forma parte del sistema acuífero 56, denominado Sierra del Espadán-Plana de Castellón-Plana de Sagunto (figura 3.2).

Al norte, limita con el extremo meridional del subsistema Maestrazgo y con el subsistema Javalambre, de permeabilidad variable.

Al oeste y al sur está en contacto con los subsistemas de Onda (acuífero de Onda), de Sierra de Espadán y del Medio Palancia (acuíferos de Vall de Uxó, Salto del Caballo y Gausa), que forman un límite permeable.

Al este se encuentra el Mar Mediterráneo, que representa un límite permeable de potencial prácticamente constante.

Este subsistema está formado por varios niveles acuíferos superpuestos que constituyen un acuífero multicapa; la dificultad de diferenciar los distintos niveles y, sobre todo, la más que probable conexión hidráulica existente entre ellos aconseja que se le considere como una sola unidad acuífera.

El acuífero de la Plana de Castellón está constituido por materiales detríticos marcadamente heterométricos, con predominio de gravas, arenas y conglomerados con matriz arcillosa-limosa. Se puede diferenciar, a grandes rasgos, un tramo superior compuesto por gravas y conglomerados, fundamentalmente, y un tramo inferior en el que predominan las arcillas alternantes con gravas y conglomerados. Son muy frecuentes los cambios laterales de facies y los depósitos con geometría lenticular.

Estos materiales detríticos están depositados sobre un zócalo mesozoico, aunque en algunos puntos (Burriana, Vila-Real, Castellón) se ha podido detectar la existencia, como base impermeable del acuífero, de materiales de naturaleza margosa correspondientes al Plioceno. También se ha establecido la presencia, por debajo de este nivel margoso, en un sondeo situado a unos 3 Km. de la ciudad de Castellón, de un acuífero detrítico cautivo, probablemente de edad Mioceno, a una profundidad comprendida entre 160-170 metros.

En base a los resultados de los sondeos realizados por el I.G.M.E. en el acuífero es posible diferenciar un tramo superior donde predominan las gravas y conglomerados, con una potencia variable comprendida entre los 75 y 100 metros, y otro inferior con un espesor entre 90 y 100 metros constituido por arcillas y margas y algunos niveles de gravas y arenas. Por debajo de este último tramo se cortan los materiales del terciario que presentan unas características litológicas muy semejantes al nivel suprayacente.

En la figura 3.3 se representan los materiales que se han atravesado en sondeos realizados en la Plana de Castellón, algunos de los cuales llegan al zócalo mesozoico. Así, en el sondeo CS-3, a 170 metros de profundidad se cortan dolomías y calizas con algún tramo de yesos, y en el sondeo CS-4, a partir de 70 metros de profundidad, se atraviesa un primer tramo de margas y calizas con algunas pasadas de areniscas de probable edad Jurásico, subyacente al cual existe otro tramo formado por dolomías y calizas con intercalaciones de arcillas y margas que corresponde por su facies a una serie triásica.

El espesor de los materiales detríticos es muy variable a consecuencia de las características geométricas del sustrato, aunque se puede definir, a grandes rasgos, una zona central con espesores de hasta 200 metros (sector del río Mijares y NW de Nules), disminuyendo hacia los límites montañosos.

También se comprueba que la potencia de estos materiales se incrementa de oeste a este, siendo máximo en el sector de Nules-Castellón, volviendo a disminuir hacia la costa (figura 3.4). Los espesores más frecuentes quedan comprendidos entre 50 y 200 metros.

Parámetros hidrodinámicos

Los parámetros hidráulicos del acuífero de la Plana de Castellón son muy variables debido a la heterogeneidad litológica de los materiales que la constituyen. También incide la irregular geometría de los depósitos, por lo que los datos que se pueden obtener en ensayos de bombeo, por ejemplo, sólo son representativos del entorno del pozo. Aún así, se pueden diferenciar, a grandes rasgos, sectores con valores similares (I.G.M.E., 1982 y 1987).

Para el cálculo de la transmisividad se ha aplicado la fórmula estimativa de Galofré ($T=100 Qs$) a los valores de caudal específico (Qs) conocidos. Se obtiene que la transmisividad (T) presenta valores normalmente comprendidos entre 600 y 2300 $m^2/día$; es posible definir una zona próxima a la costa con valor superior a 1200 $m^2/día$, una más interna con valores inferiores a 600 $m^2/día$, la zona nororiental con transmisividades comprendidas entre los 600 y 1200 $m^2/día$ y un sector situado entre Nules y Almenara con valores superiores a 2300 $m^2/día$.

Los valores de transmisividad aportados por el modelo matemático realizado por el I.G.M.E. (1982) son, en general, más elevados, con valores normalmente comprendidos entre 1500 y 6000 $m^2/día$. Se pueden diferenciar zonas en función de esta transmisividad que coinciden, aproximadamente, con las establecidas anteriormente, pero con valores algo diferentes.

El coeficiente de almacenamiento es del orden del 5 al 15%, con valores incluso superiores al 15% en el sector del río

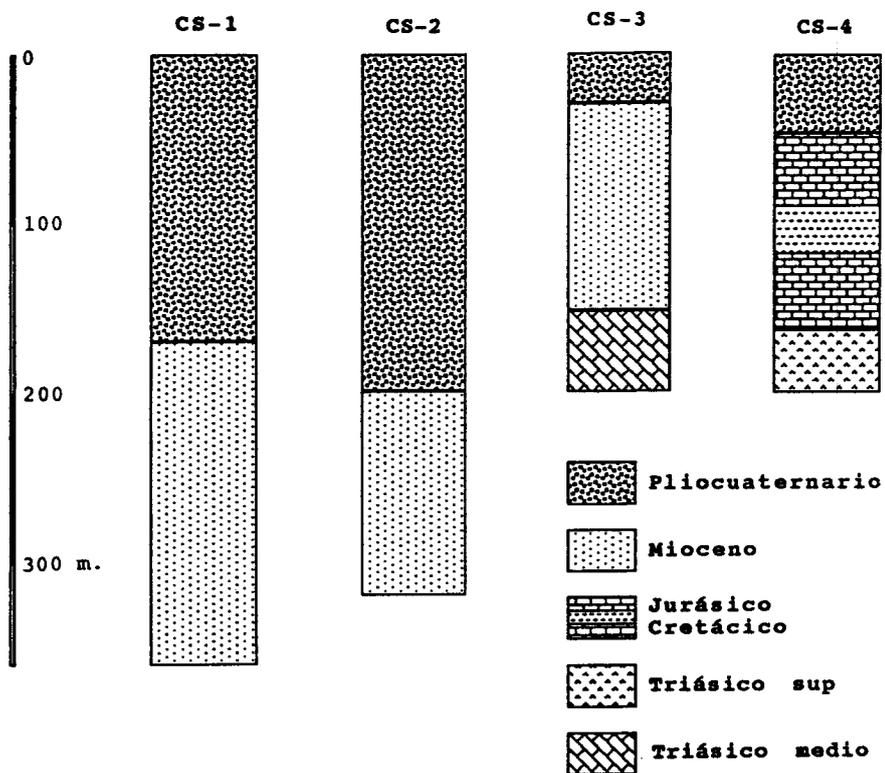


Figura 3.3. Columnas litológicas de sondeos en la Plana de Castellón.

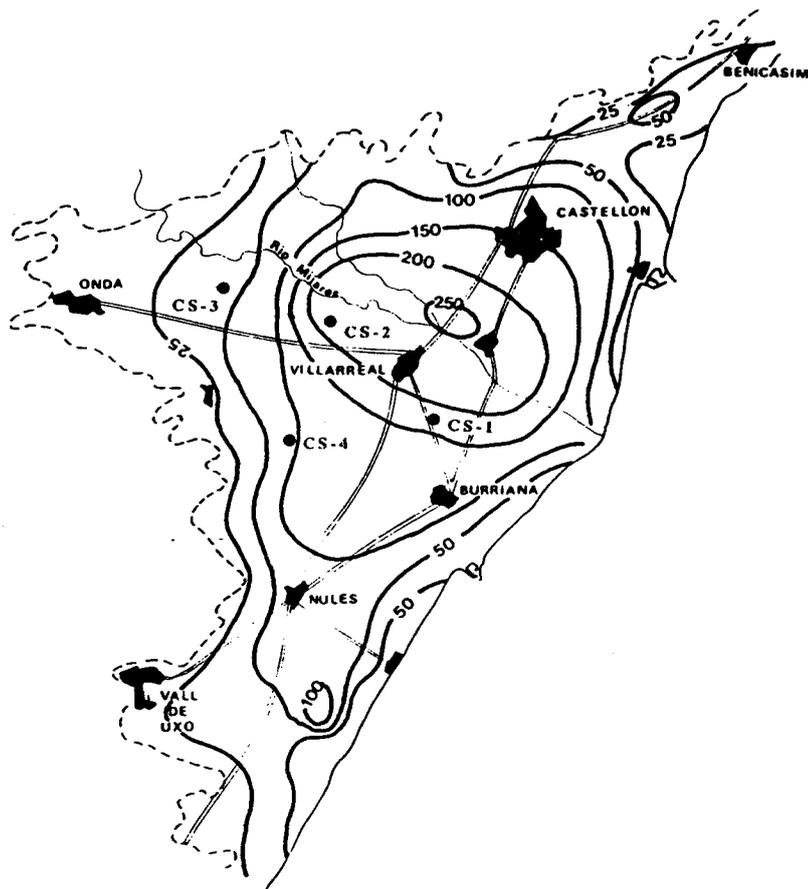


Figura 3.4. Mapa de isopacas del acuífero pliocuaternalio (IGME, 1989)

Mijares y en el área comprendida entre Nules y Burriana (IGME, 1982; 1987).

Piezometría

Los datos en que se basa el estudio de la superficie piezométrica del acuífero de la Plana de Castellón han sido obtenidos en diversas campañas, cuyos resultados se han publicado en varios trabajos (I.G.M.E., 1978, 1987).

El mapa de isopiezas correspondiente a la campaña efectuada en Julio de 1978 (IGME, 1978) se presenta en la figura 3.5. Este mapa refleja el resultado de un intervalo de tiempo de fuerte estiaje, con disminución de la recarga y aumento paralelo de las extracciones.

Se hace patente el cono de depresión de Moncófar-Chilches, que afecta a una extensa área con niveles piezométricos inferiores a -2 m. En el sector comprendido entre Castellón y Nules, la isopieza de 1 m. se desplaza considerablemente hacia el interior de la Plana, mientras que en el área de Benicasim la línea de 0 metros llega hasta el mismo borde montañoso.

En la figura 3.6 se presenta el mapa de isopiezas correspondiente a la campaña de Julio de 1985 (IGME, 1987). Se observa que se mantienen las mismas áreas de depresión en Moncófar-Chilches, Benicasim y en Castellón - Vila real, extendiéndose ésta última hacia Nules.

En la figura 3.7 se exponen los resultados obtenidos en la campaña piezométrica correspondiente a Julio de 1990. Se observan las mismas áreas de piezometría deprimida, Mónicofar-Chilches y Vila-Real, aunque se puede apreciar que se ha reducido considerablemente su extensión, sin duda como consecuencia del periodo húmedo (con fuertes precipitaciones) que se inició en 1989.

En definitiva, la situación piezométrica general del acuífero de la Plana de Castellón refleja claramente la incidencia de los periodos secos y húmedos, así como la persistencia de áreas deprimidas ligadas a fuertes extracciones locales o areales. Los mapas piezométricos coinciden en la existencia de una fuerte depresión piezométrica en el área de Nules - Moncófar y otra, probablemente eventual, en las cercanías de Villareal. Esta eventualidad es consecuencia del prolongado periodo seco que se inició en 1978 y que prácticamente llegó a anular las aportaciones del río Mijares utilizadas para el regadío en ese sector. Los bombeos de agua subterránea llevados a cabo para paliar este déficit son los responsables de la depresión piezométrica registrada, aunque los datos más recientes apuntan hacia una clara recuperación de los niveles. La práctica ausencia de bombeos en los últimos años es la causa de esta tendencia a la recuperación.

Evolución de niveles piezométricos

En base a los datos piezométricos como los representados en la figura 3.8, se observa que a lo largo de los años se producen oscilaciones en el nivel piezométrico que reflejan la alternancia de periodos húmedos y secos, que coinciden a su vez con el aumento y descenso de los caudales bombeados en los pozos. Se puede ver como, en general, después de las lluvias de otoño se produce la recuperación de los niveles, aunque hay que tener en cuenta que la respuesta a las lluvias es variable según sectores; así, por ejemplo, es mayor en el límite occidental donde el efecto de las entradas laterales es más importante.

Las máximas oscilaciones anuales, que pueden alcanzar los 10 m, se dan en los pozos más alejados de la costa y las mínimas en los pozos situados en la franja costera, con variaciones inferiores a 1 metro.

Las variaciones estacionales cambian en función del volumen de las precipitaciones anuales. Así, se ha podido comprobar que a partir de 1978 se inició un descenso generalizado del nivel piezométrico en toda la Plana de Castellón que se mantuvo hasta, aproximadamente, el año 1986, como consecuencia de un periodo de escasas lluvias. Desde este último año se experimentó una recuperación del nivel que en la actualidad parece que se mantiene.

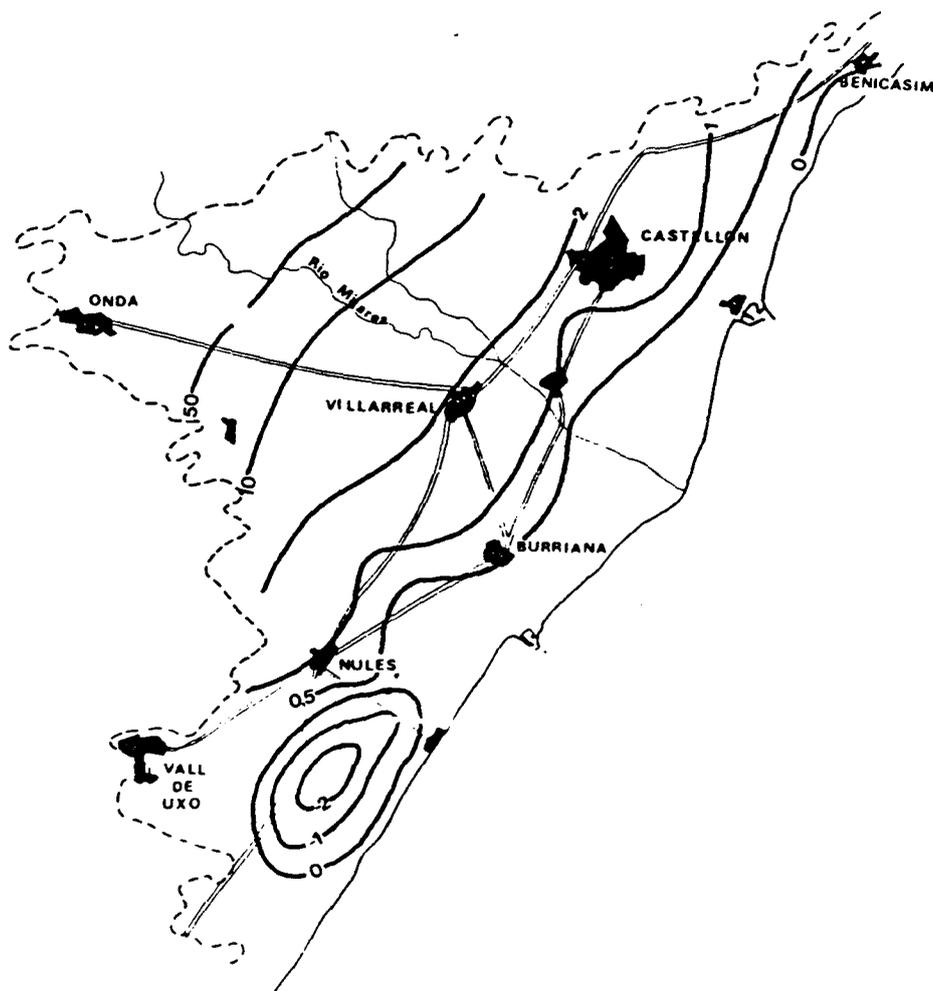


Figura 3.5. Mapa de isopiezas. Julio 1978

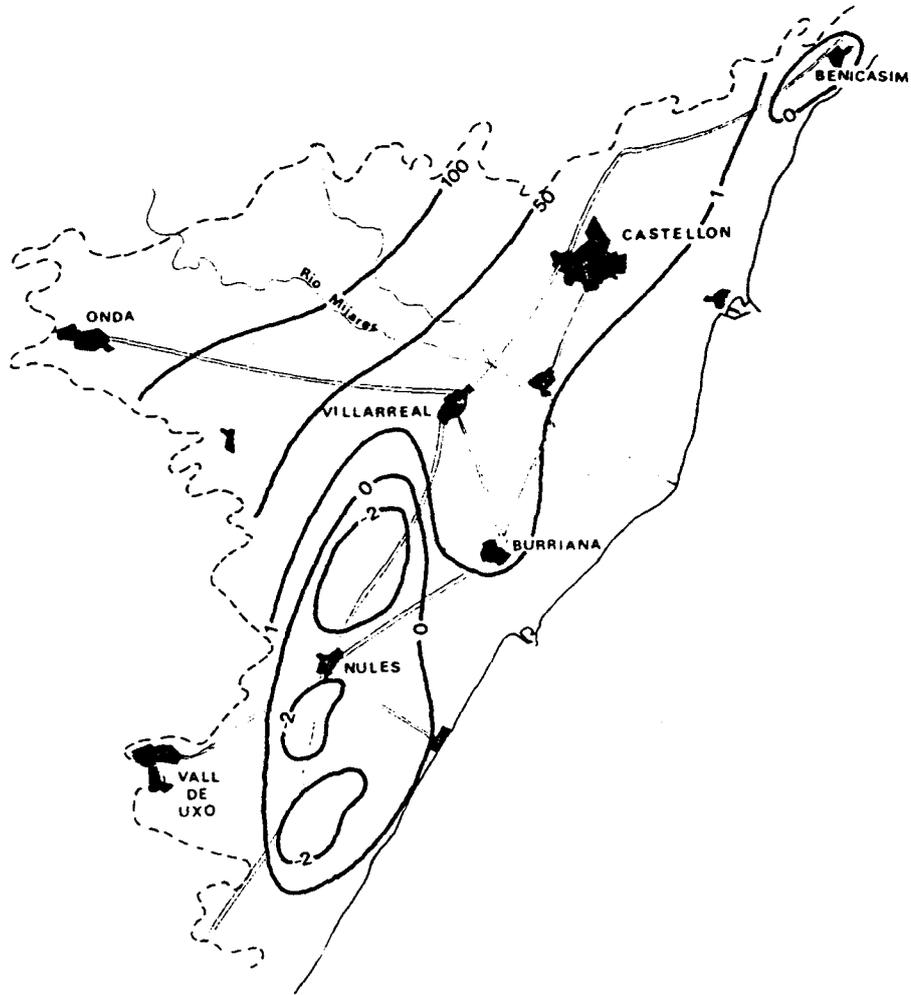


Figura 3.6. Mapa de isopiezas. Julio 1985

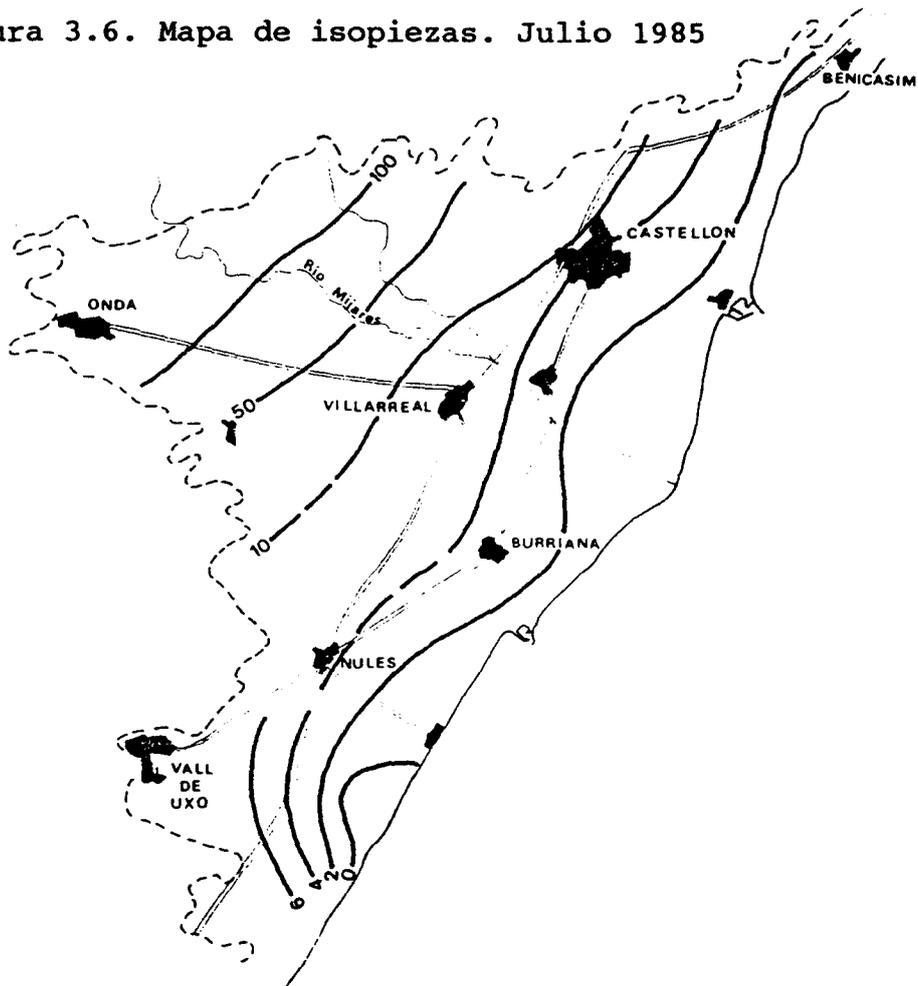


Figura 3.7. Mapa de isopiezas. Julio 1990

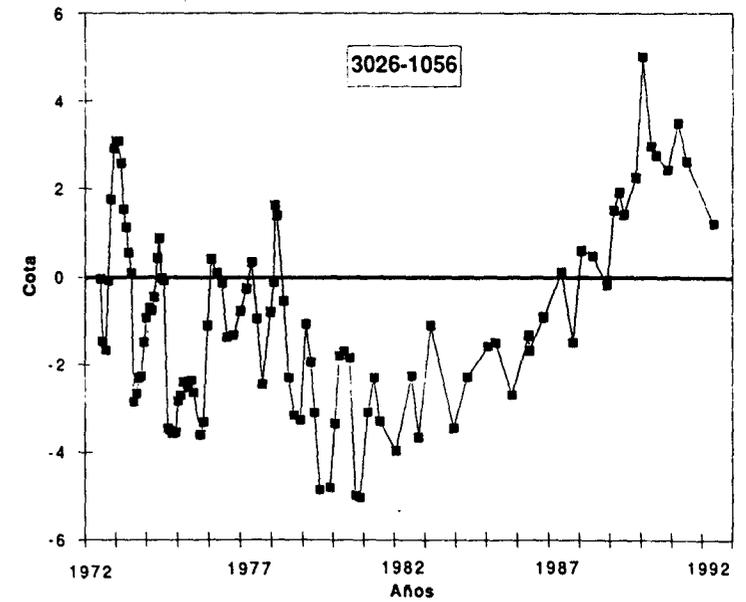
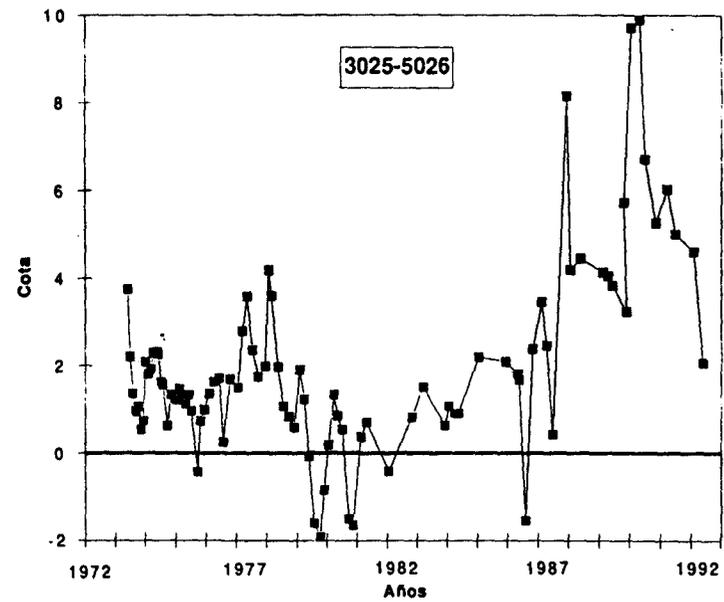
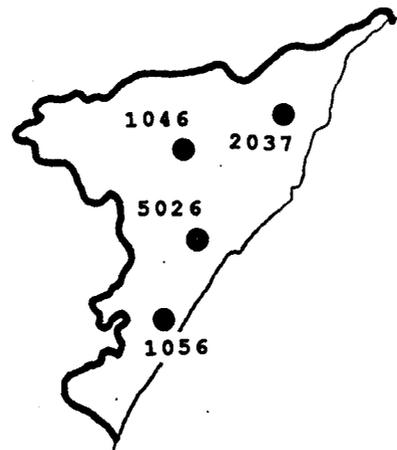
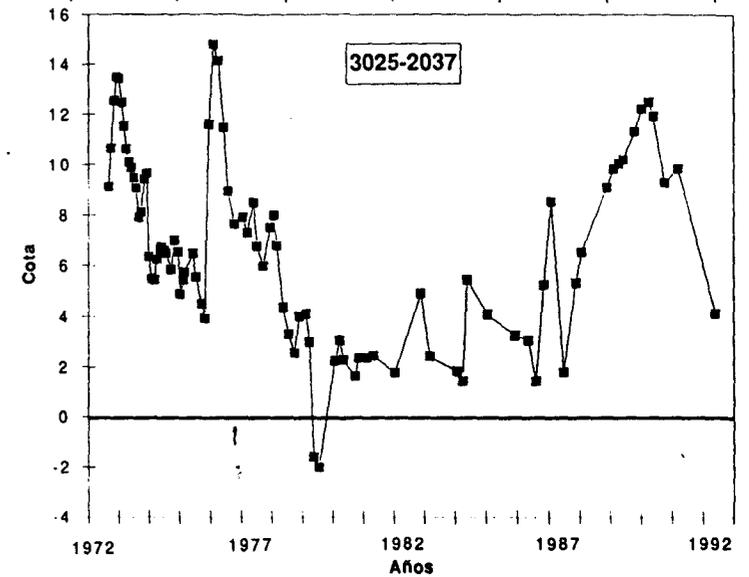
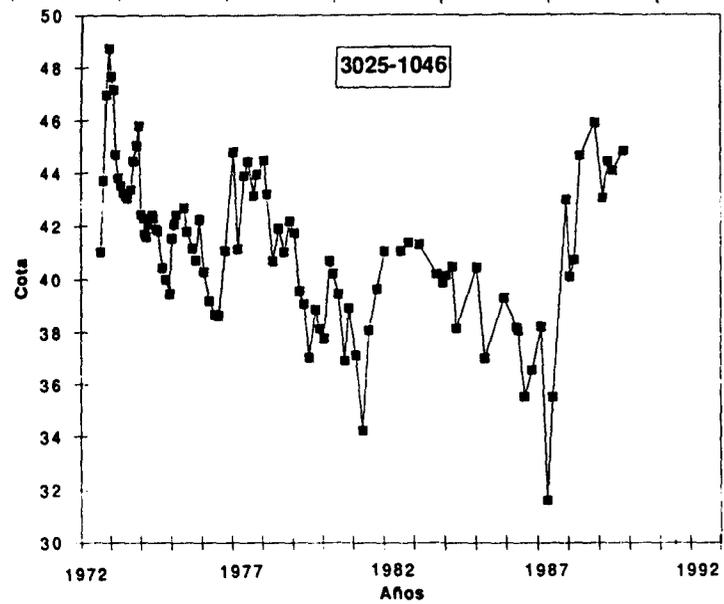


Figura 3.8. Gráficos de evolución piezométrica

Funcionamiento hidrogeológico

La recarga en el acuífero de la Plana de Castellón tiene lugar por:

- Infiltración de agua de lluvia
- Retorno de regadíos
 - con aguas superficiales
 - con aguas subterráneas
 - con aguas residuales
- Por infiltración de embalses y ríos
- Alimentación lateral

La infiltración eficaz de agua de lluvia en la Plana de Castellón se ha fijado en un 20 % de la precipitación media.

El retorno por regadíos con aguas superficiales tiene lugar en las áreas en que se utiliza agua de riego procedente del río Mijares y del Embalse de María Cristina; este agua superficial se deriva por medio de un sistema de acequias que abarca los términos municipales de Vila-Real, Burriana, Castellón y Almazora (figura 3.9).

El agua subterránea que se emplea para riego procede de varios manantiales situados en la plana o sus bordes (Font del Molí, La Llosa) y de pozos. En algunos sectores de los municipios de Benicasim, Castellón, Nules, Villarreal, Bechí, Chilches y la Llosa el riego es mixto, utilizándose tanto agua superficial como subterránea.

El único cauce que presenta un caudal continuo a lo largo del año es el río Mijares. Este río tiene un lecho muy permeable formado, principalmente, por conglomerados que permite una recarga desde el río al acuífero, estimada en 36 Hm³/año (I.G.M.E., 1987).

El embalse de Sichar aporta al acuífero unos 24 Hm³/año, mientras que el de María Cristina del orden de 14 Hm³/año.

La infiltración desde estos embalses sirve de alimentación a los acuíferos carbonatados mesozoicos, los cuales a su vez alimentan al acuífero detrítico de la Plana de Castellón

La alimentación lateral del acuífero de la Plana de Castellón proviene de los acuíferos mesozoicos que constituyen los bordes o límites de este acuífero.

Una de las más importantes áreas de alimentación es la comprendida entre Onda y Borriol en donde a la alimentación a partir del acuífero cretácico se añade la infiltración desde los embalses de María Cristina y Sichar.

La alimentación lateral en el borde norte no es muy importante pues los materiales no presentan elevada permeabilidad y además este borde constituye una divisoria hidrogeológica entre la Plana de Castellón y la de Oropesa-Torreblanca.

Las áreas de descarga que se pueden definir en la Plana de Castellón son :

Las áreas de marjalería (Castellón y Almenara)

En estos sectores existe un fuerte bombeo, sobre todo en la de Castellón, para efectuar el drenaje de la marjalería y mantener, de esta forma, el nivel piezométrico profundo. También existe una red de canales de drenaje que ayudan a mantener desecadas estas áreas.

Los manantiales

El manantial más importante que descarga este acuífero detrítico es el de la Font del Molí, situado al norte de la ciudad de Castellón, en el borde la marjalería.

El manantial de la Llosa y l'Estany de Almenara representan puntos de descarga del acuífero calizo jurásico de borde en su contacto con el acuífero miocuaternario de la Plana de Castellón.

Salidas subterráneas al mar

Las salidas de agua del acuífero hacia el mar se concentran entre la desembocadura del río Mijares y la vertical de Nules; pero existen otras zonas de escasas o nulas salidas e incluso hay sectores en que se ha producido el avance de la cuña de agua salada hacia el continente como es el caso de las áreas de Moncófar-Chilches y de Benicasim, en esta última en menor medida.

Datos del balance

El balance del IGME del año 1987 es el que considera un mayor periodo de tiempo (1948-1983), por lo que se puede aceptar como el más representativo del funcionamiento del acuífero de la Plana. En la figura 3.10 se muestra el modelo idealizado de dicho balance.

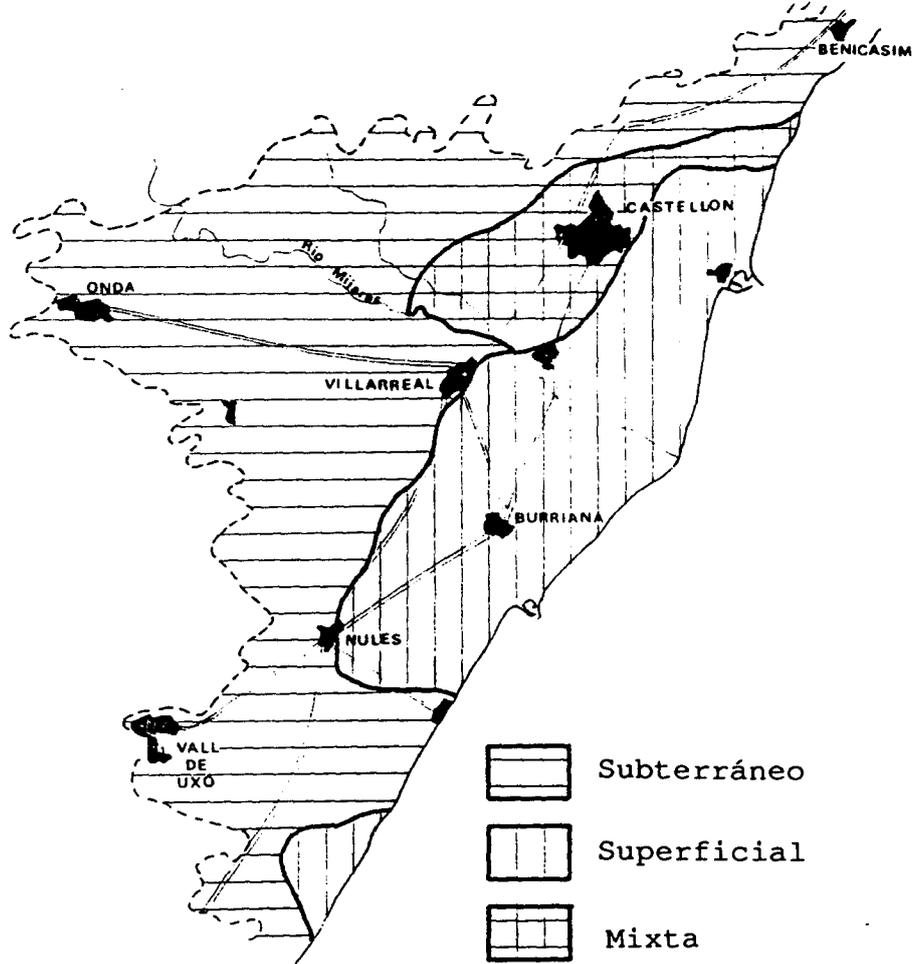


Figura 3.9. Procedencia del agua de riego

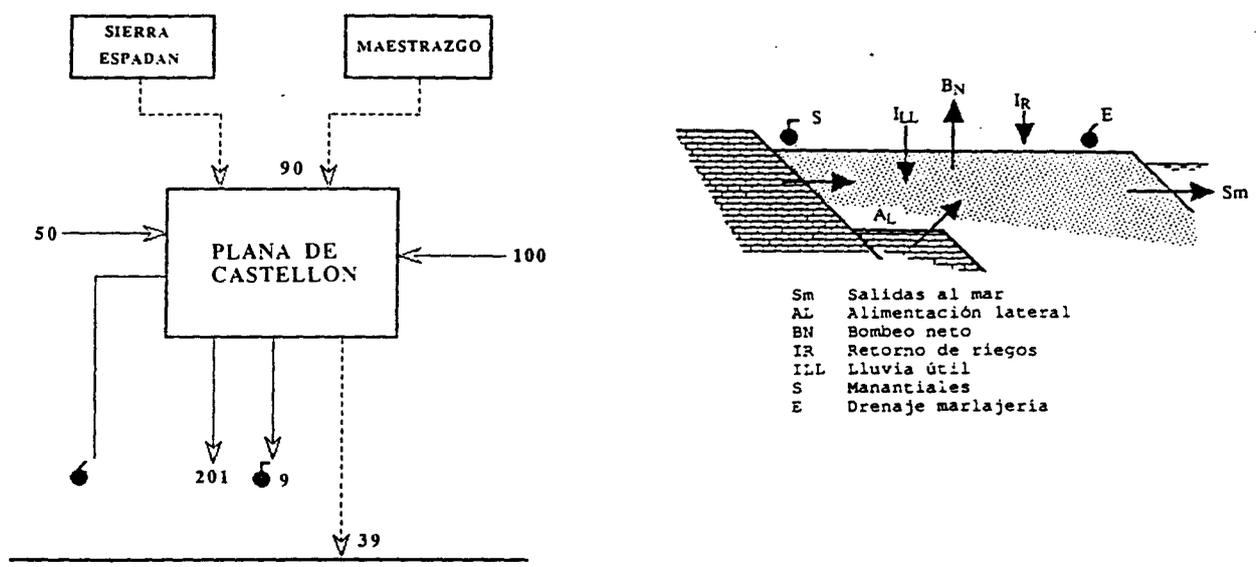


Figura 3.10. Modelo idealizado del balance

Tabla 3.1. Balance del sistema acuífero (I.G.M.E., 1987)

ENTRADAS	
Infilt. lluvia	50
Retorno riegos	
A. superf.	40
A. subte.	60
A. resid.	
Infilt. río	36
Alimen. lateral	90
TOTAL	276

SALIDAS	
Bombeos	201
Manantial	
La Llosa	6
Font Molí	9
Salidas mar	33
Marjalería	27
TOTAL	276

Valores en Hm³/año

Caracterización hidrogeoquímica

Los datos de la Red de Calidad establecida por el ITGE permiten conocer las características hidrogeoquímicas básicas del acuífero de la Plana de Castellón.

Estudios de detalle llevados a cabo por el Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales han permitido poner de manifiesto peculiaridades notables que justifican el comportamiento hidrogeoquímico de este acuífero (Fidelibus et. al., 1992)

La representación en diagrama de Piper (figura 3.11) de una campaña de muestreo realizada en 1991 diferencia claramente tres familias hidroquímicas que corresponden a tres sectores concretos:

Tipo 1. Area de Benicasim

Tipo 2. Sector central

Tipo 3. Area de Moncófar

Las aguas de tipo 1, correspondientes a muestras procedentes del sector septentrional del acuífero (área de Benicasim) son cloruradas sódicas, mostrando la intervención directa de intrusión marina sobreimpuesta a una contribución limitada, probablemente sólo lateral, de aguas sulfatadas procedentes de los acuíferos de borde.

Las aguas de tipo 2, correspondientes al sector central del acuífero, representan el producto final de una mezcla entre el agua dulce de recarga y aguas mineralizadas con altos contenidos en sulfatos, sin intervención de intrusión marina ni de procesos modificadores importantes (cambio iónico,...). El principal aspecto hidrogeológico es la apreciable contribución de aguas sulfatadas cálcico magnésicas, que probablemente son aportadas al acuífero desde el substrato mesozoico.

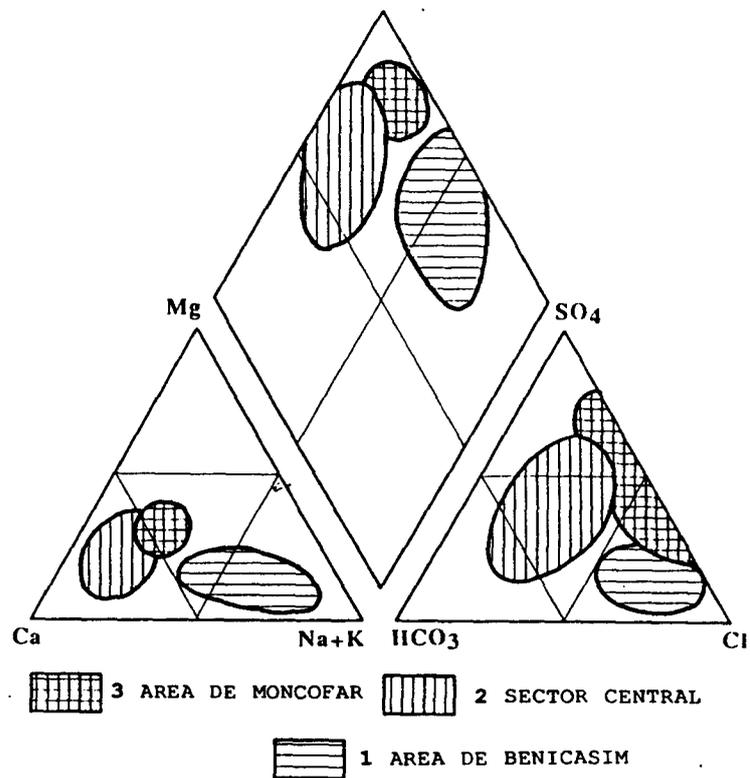


Figura 3.11. Representación en diagrama de Piper de las aguas de la Plana de Castellón.

El sector de Moncófar presenta la situación más compleja, que se refleja en las aguas de tipo 3, cloruradas sulfatadas cálcico magnésicas. En la composición química final de estas aguas intervienen la intrusión de agua de mar y la importante contribución de aguas sulfatadas cuya distribución sugiere que su origen puede ser atribuido, por una parte, a la presencia de altos estructurales en el substrato mesozoico y, por otra, a los fuertes descensos piezométricos debidos a sobreexplotación.

Los procesos de sobreexplotación están determinados razonablemente por las condiciones de permeabilidad que caracterizan al acuífero pliocuaternario a lo largo de la costa. Si la permeabilidad es elevada, la sobreexplotación induce la entrada lateral de agua de mar; si es reducida, los descensos debidos a sobreexplotación provocan el ascenso de aguas sulfatadas debido, probablemente, a la inversión relativa de las cargas hidráulicas de los acuíferos superficial y profundo.

De hecho, es posible diferenciar subsectores con influencia prevalente de cada uno de los fenómenos apuntados.

Sobre la concentración de ión nitrato en la Plana de Castellón hay que señalar su elevada presencia en casi toda la plana, sobre todo en aquellos sectores en que se riega exclusivamente con agua subterránea, donde se alcanzan concentraciones medias del orden de 150 mg/l y extremas cercanas a 400 mg/l.

**4. SELECCION Y DISEÑO DE LA
PARCELA EXPERIMENTAL.
DESCRIPCION DE LOS TRABAJOS
REALIZADOS**

4.1. CRITERIOS DE SELECCION DE LA PARCELA EXPERIMENTAL

Dado el carácter experimental de esta investigación, se ha llevado a cabo en un sector representativo de la totalidad del acuífero.

Los criterios a los que se ha atendido para la selección de la parcela han sido litológicos, hidrogeológicos y agronómicos.

En cuanto a los criterios litológicos, y aunque no se tenía excesiva información sobre la composición de los niveles más superficiales de la formación pliocuaternaria, se seleccionó un sector cuya ubicación no tuviera excesiva influencia de los cauces fluviales ni de las secuencias heterométricas de los bordes de la formación.

Desde el punto de vista hidrogeológico, convenía un espesor reducido de la zona no saturada con objeto de intentar seguir la evolución y la migración de los compuestos inorgánicos y orgánicos hasta alcanzar el acuífero.

Finalmente, se requería una zona de intensa actividad agrícola, dedicada al cultivo de cítricos, que ocupan la mayor parte de la superficie de la Plana, y en la que se aplicaran regularmente fertilizantes y plaguicidas.

Con estos criterios, unidos a la disponibilidad y capacidad de actuación (elección, dosificación y periodicidad de los plaguicidas, riegos, etc.) se seleccionó la parcela en el término de Almazora, en la partida denominada Catalans (Figura 4.1)

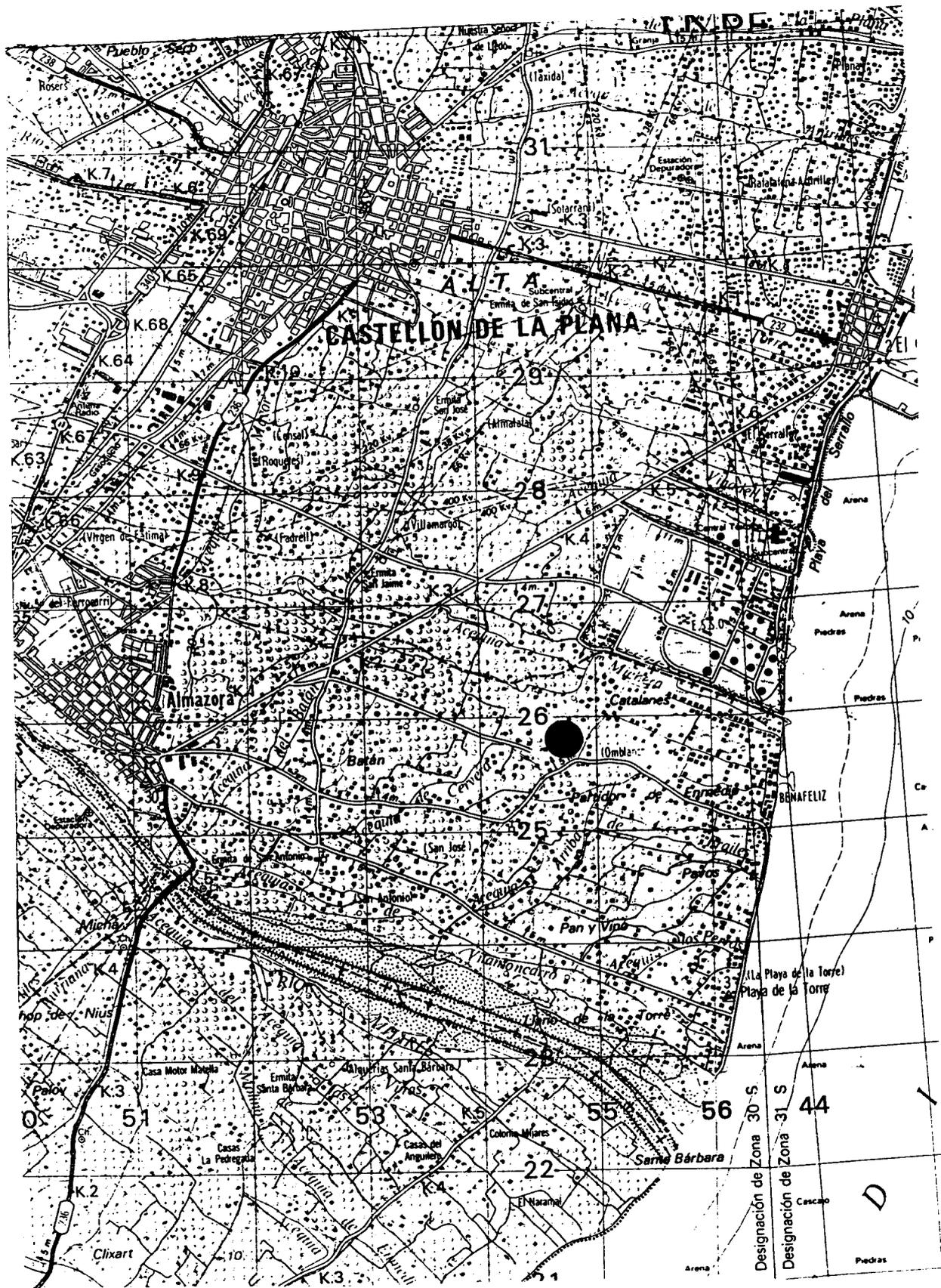


Figura 4.1. Situación de la parcela experimental

4.2. DESCRIPCIÓN DEL CULTIVO Y PRÁCTICAS AGRÍCOLAS

4.2.1. Descripción del cultivo

Importancia económica de los cítricos en España

La superficie destinada a cítricos en España en 1989 ascendía a 261532 Ha, de las cuales el 67.3% pertenecía a la Comunidad Valenciana, ostentando el primer lugar en superficie cultivada. En el año 1991 la superficie dedicada al cultivo no ha sufrido prácticamente variaciones, dando unas producciones totales de 2.146.458 Tm para la Comunidad Valenciana y de 4.547.600 Tm para España.

De las cifras anteriormente expuestas, se deduce la importancia tanto social como económica del cultivo en esta comunidad, no sólo en lo que respecta al ámbito nacional, sino en relación con la Comunidad Europea, ya que de las 8.493.000 Tm producidas en ésta, el 36.2% provienen del conjunto de las provincias de Valencia, Alicante y Castellón.

Clasificación botánica del cultivo

El cultivo actualmente implantado en la parcela de experimentación corresponde al naranjo dulce, variedad Nave Late (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck), injertado sobre el naranjo amargo (*Citrus aurantium* L.).

Marco de plantación

El marco de plantación en la parcela es un cuadrado de 3.5 x 3.5 m, al cual corresponde una densidad de plantación de 816 plantas por hectárea.

Este marco de plantación no facilita la mecanización de las labores culturales, tanto el arado como la distribución de fertilizantes y productos fitosanitarios.

4.2.2. Prácticas agrícolas

Las principales labores culturales que se vienen realizando en la parcela, en relación directa con la experiencia objeto de estudio, son las siguientes:

Desyerbe químico

El sistema de tratamiento del suelo en el sector donde se incluye la parcela no contempla las labores tradicionales de binas y gradeos que tienen por objeto eliminar las malas hierbas, mullir el terreno, romper la costra, favorecer la aireación de la capa superficial del suelo, aumentar la capacidad de retención y permeabilidad del suelo, favorecer la mineralización del mismo y permitir una mayor penetración de las raíces en el suelo.

No obstante, resulta necesario el control de las malas hierbas por varias razones: evitar la competencia con el cultivo, mejorar el aprovechamiento del agua y facilitar la ejecución de labores tales como recolección, pulverización, etc. Estas y otras razones, como la economía y la desaparición de los suelos de labor, han contribuido a un uso cada vez más acentuado de los herbicidas en el cultivo de los cítricos.

Las malas hierbas dominantes en los cítricos de la zona se resumen en las siguientes familias:

- Gramíneas. *Alopecurus agrestis* (cola de zorro), *Avena barbata* (avena loca), *Bromus spp*, *Hordem marinum* (espiguilla), *Lolium rigidum* (margall), *Cynodon dactilon* (grama), *Paspalum disticum* (grama de agua), *Phragmites comunis* (carrizo)
- Liliáceas. *Allium roseum* (ajo)
- Cyperaceas. *Cyperus rotundus* (chufa)
- Amarantaceas. *Amarantus retroflexus* (bledo)

- Compuestas. Senecio vulgaris, Sonchus spp, Cirsium arvense (cardo), Taraxacum officinale (diente de león)

- Convulvaceas. Convolvulus arvensis (correguela)

- Crucíferas. Diplotaxis eurocoides, Capsella bursa pastoris

- Oxalidaceas. Oxalis cernua, Oxalis corniculata (agret)

El desyerbe químico se lleva a cabo en el mes de Octubre, con una mezcla de los diversos productos para controlar la totalidad de la flora arvense.

Lucha contra las plagas y enfermedades

Las principales plagas que atacan al cultivo de los cítricos en la zona de estudio se resumen en los siguientes Ordenes:

- Hemípteros. Pulgones (Aphis citrícola V., Myzus persicae S.); Serpetas (Lepidosaphes beckii N., Insulapsis gloverii P.); Piojos (Cryosomphalus dictiospermi M., Aspidiotus hederæ V.); Caparretas (Saissetia oleae O., Coccus hesperidium L., Ceroplastes sinensis D.G.); Cochinilla (Icerya purchari M.); Cotonet (Planococcus citri R.)

- Lepidópteros. Cacoecia (Cacoecimorpha pronubana Hbn.): Polilla de los agrios (Prays citri M.); Barreneta (Myelois Z.)

- Dípteros. Mosca del Mediterráneo (de la fruta) (Ceratitis capitata W.)

- Momópteros. Mosca blanca de los agrios (Aleurothixus floccoccus M.)

- Thisanopteros. Trips de los agrios (Heliothrips haemorrhidalis)

-
- Himenópteros. Hormiga argentina (*Iridomyrmex humilis*)

- Acaros. Acaro rojo (*Panonychus citri*); Arañuela roja (*Brevipalpus phoenicis*); Acaro amarillo (*Lorrya formosa*); Acaro de las maravillas (*Eriophyes sheldoni*)

- Gasterópodos. Caracoles y babosas

Las principales enfermedades causadas por los hongos son las siguientes:

- Gomosis infecciosa (*Phytophthora citrophthora*, *Phytophthora parasítica*)

- Negrilla (*Fumago vagans*, *Limacina citri*)

- Aguado y podredumbre de las frutas (*Phytophthora hibernalis*, *Phytophthora syringae*)

- Antracnosis (*Colletotrichum gloeosporoides*)

La enfermedad bacteriana más destacable en la zona es la Bacteriosis de los agrios provocada por *Pseudomonas syringae*.

Por último, los virus originan dos enfermedades destacables:

- Lepra o psoriasis (*Citriovirus psoriasis* var.)

- Tristeza (*Citriovirus viatoris*, *Citriovirus fawcettii*, *Citriovirus wallacei*)

Según la información facilitada por el Servicio de Protección Vegetal de la Generalitat Valenciana, así como por cooperativas agrarias, los productos recomendados para combatir dichas plagas y enfermedades se reflejan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Plagas más frecuentes y tratamientos fitosanitarios recomendados en cítricos de la Plana de Castellón.

PLAGA	MATERIA ACTIVA
ARAÑA ROJA	DICOFOL DICOFOL + TETRADIFON DICOFOL + TETRADIFON + CLORFENSON FENBUTESTAN
ACARO ROJO	AMITRAZ DICOFOL DICOFOL + TETRADIFON DICOFOL + TETRADIFON + CLORFENSON
ACARO DE LAS MARAVILLAS	BROMOPROPILATO ENDOSULFAN PIRIAFENTION
BARRENETA	DIAZINON FOSMET TRICLORFON
CACOEZIA	CLORPIRIFOS TRICLORFON FENITROTION
CAPARRETA	FOSMET METIDATION METIL AZINFOS
CARACOLES Y BABOSAS	METALDEHIDO METIOCARB
PODREDUMBRE Y GOMOSIS	METALAXIL FOSTIL ALUMINO
COTONET	CLORPIRIFOS DIAZINON METIL PIRIMIFOS METIL CLORPIRIFOS FENITROTION
HORMIGAS	DIAZINON FOXIM

PLAGA	MATERIA ACTIVA
MOSCA BLANCA	BUTOCARBOXIM FENITROTION
MOSCA FRUTAS	FENTION MALTION
PIOJO GRIS	ACEITE MINERAL MECARBAM METIL AZINFOS METIDATION OMETOATO METIL PIRIMIFOS QUINALFOS
PIOJO BLANCO PIOJO ROJO	METIDATION METIL PIRIMIFOS OMETOATO QUINALFOS
PRAIS	CLORPIRIFOS ENDOSULFAN METIL AZINFOS METAMIDOFOS LINDANO
PULGONES	DIMETOATO ETIOFENCARB METILOXIDEMETON PIRIMICARB TIOMETON
SERPETAS	MALATION MECARBAM METIDATION METIL PIRIMIFOS QUINALFOS
AGUADO	CAPTAN MANCOZEB OXICLORURO DE COBRE
PODREDUMBRE Y GOMOSIS	METALAXIL FOSTIL ALUMINO
MALAS HIERBAS	MCPA, GLIFOSATO

Fertilización

La práctica del abonado es la más difícil de llevar a cabo de manera eficaz y equilibrada, pues intervienen muchos factores como tipo de suelo, edad de la planta, variedad, producción esperada, etc., para realizar el abonado óptimo, entendiéndose por tal el aporte suficiente para una producción sin que se realicen consumos de lujo ni lixiviaciones profundas.

La aplicación de fertilizantes se suele realizar a primeros de marzo y mediados de junio y agosto utilizando la técnica de voleo. En la parcela experimental, al igual que en el resto del campo, se aplicaron nitrosulfato amónico 26%, preparado de turba, sulfato de hierro y complejo 15-15-15. La información sobre las características de estos productos y sus dosis de aplicación se recoge en el apartado 4.5 del informe.

Riegos

Pese a que los agrinos es una de las plantas más resistentes a la falta de agua, sobre todo el naranjo amargo que es el patrón de la plantación objeto de estudio, se les considera como muy exigentes en determinados momentos como la brotación, floración, cuajado y engorde del fruto.

La conveniencia del sistema de riego a emplear viene condicionado por una serie de circunstancias como textura, calidad y cantidad del agua disponible, orografía, etc.

El sistema de riego predominante en la zona es por inundación o a manta, el cual se ha visto propiciado por la disponibilidad de agua y la buena nivelación de los terrenos de la Plana, pese a la baja eficiencia (60%) de este sistema de distribución.

De manera general, los riegos comienzan a efectuarse en el mes de Marzo hasta Septiembre con una frecuencia media de 18 a 21 días en Junio, Julio y Agosto, alargando dicho

periodo en el resto de los meses del año, en función de la humedad ambiental (pluviometría) y temperaturas, teniendo muy presente que la planta no llegue nunca al punto de marchitez.

4.3.EQUIPOS DE MEDIDA Y MUESTREO DE SOLUCION INTERSTICIAL

La toma de muestras del agua intersticial del suelo se ha realizado mediante dos modelos de muestreadores de cápsula cerámica: PVC y Teflón-Acero (TA) (Figura 4.2).

La elección de dos tipos se debe a la posibilidad de interferencias en la analítica de plaguicidas por contaminación del agua recogida en PVC, por lo cual, en un principio se destinaron los muestreadores de TA para la toma de agua destinada al análisis de plaguicidas. En los muestreadores de PVC se recogería el agua para el análisis de metales y especies inorgánicas mayoritarias.

El principio de funcionamiento es el mismo en ambos casos: el agua de la ZNS es movilizadada hacia el interior de la cápsula cerámica para restablecer el equilibrio hidrodinámico en el suelo originado al crear el vacío en el interior de los tomamuestras.

El modelo de PVC (Figuras 4.3 y 4.4) consiste en un tubo cilíndrico de este material que lleva sellada en uno de sus extremos la cápsula cerámica; el otro extremo se cierra mediante un tapón de neopreno en el que van insertados los tubos de acceso, ambos de polietileno. La longitud del muestreador es de 60 cm. El agua recolectada permanece en el interior del tomamuestras hasta su extracción; para ello se procede a abrir las llaves de cierre de los tubos de muestreo y vacío, siendo necesario generalmente aumentar la presión mediante la impulsión de aire.

En el modelo de TA (Figuras 4.5 y 4.6) el agua pasa directamente a un recipiente situado en la superficie. Los tubos de vacío y muestreo son de teflón, el interior del muestreador es de acero inoxidable y los anillos de conexión son de silicona, por lo que el agua no entra en contacto con



Figura 4.2. Equipos de muestreo de solución intersticial del suelo.



Figura 4.3.
Muestreador de PVC.



TOMAMUESTRAS PVC

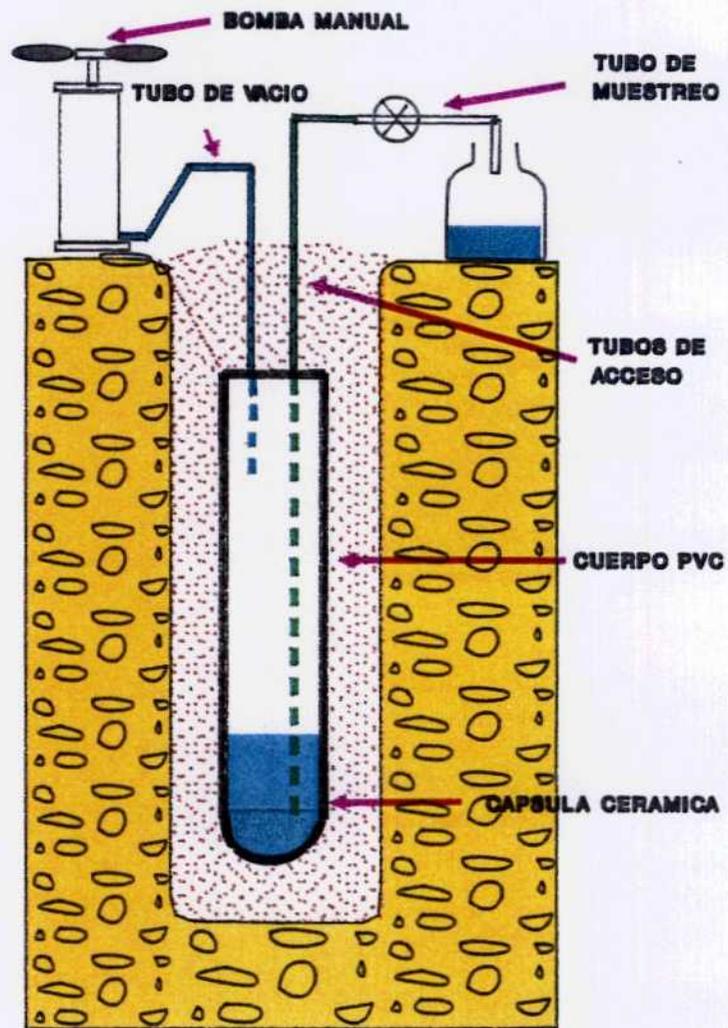


Figura 4.4. Esquema estructural del muestreador de PVC.

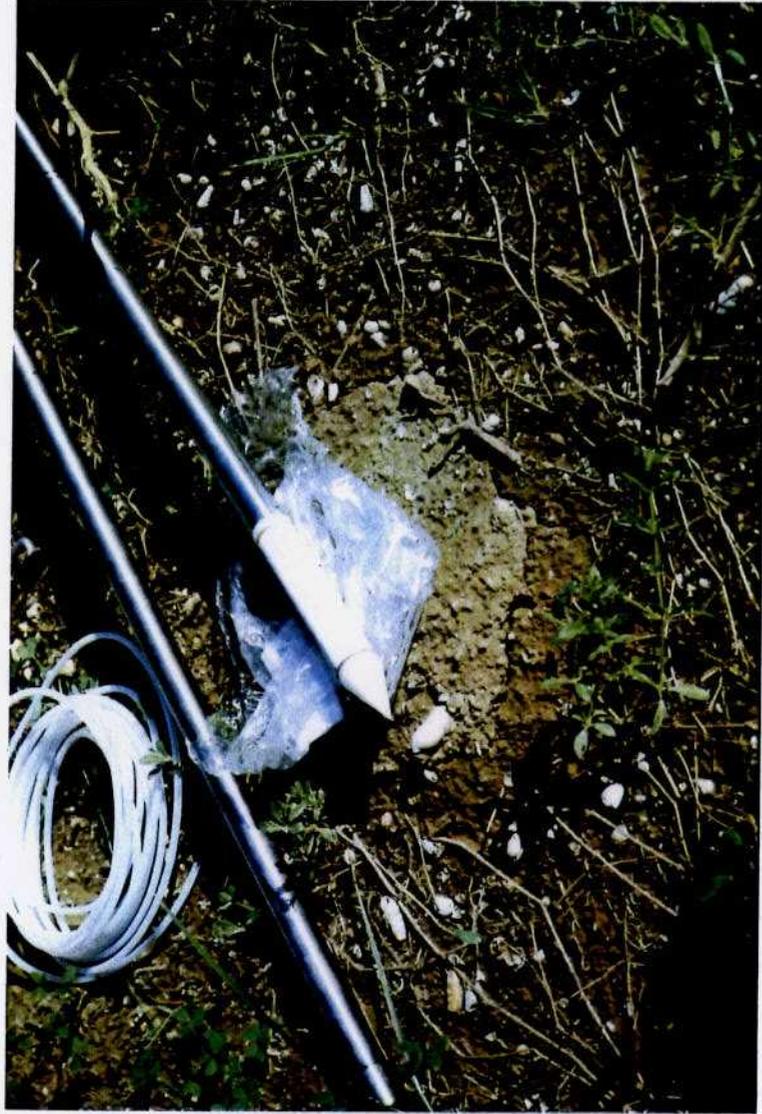


Figura 4.5. Muestreador de teflón.

TOMAMUESTRAS TEFLON

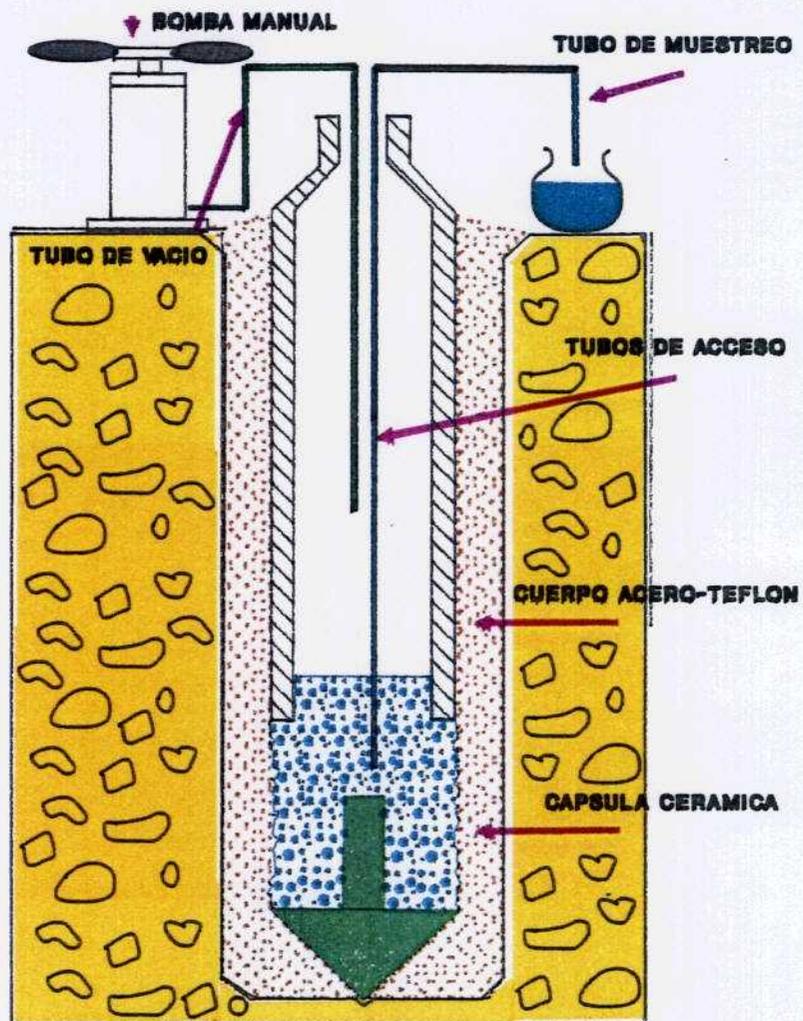


Figura 4.6. Esquema estructural del muestreador de teflón.

materiales plásticos en ningún momento. La longitud del segmento que contiene la cápsula cerámica es de 50 cm, prolongable hasta 3.5-4 m mediante la inserción de tubos de extensión de acero, de forma que el tomamuestras siempre sobresale de la superficie del suelo, por lo que es fácil su recuperación.

La instalación de los muestreadores tuvo lugar en Diciembre de 1990. Se realizó mediante la perforación manual de sondeos, a profundidades de 0.2, 0.5, 1.5, 2.5 y 3.4 m (Figura 4.7). Una vez introducidos los tomamuestras en su emplazamiento definitivo, se recubre y rellena el orificio con el mismo material extraído en la perforación, compactándola de forma que se restablezcan en la mayor medida posible las condiciones naturales, y no existan vías preferentes de infiltración alrededor de los tubos.

Posteriormente se modificó la situación de algunos muestreadores: así, quedaron inutilizados por rotura el 2P 2.5 y el 4M 0.2, y se reprofundizó el 1M 0.5 a 1 m (1M 1.0), quedando la disposición final como se indica en la Figura 4.8.

El equipo manual de perforación (Figura 4.9) permite acceder a profundidades de alrededor de 4-5 m, aunque éstas son variables en función de los materiales del suelo. Durante la ejecución de los taladros se recogieron muestras de suelo para su análisis en laboratorio.

El funcionamiento de los dos tipos de muestreadores ha sido en general satisfactorio. El volumen de muestra recogido es variable, tanto en función del modelo como de su emplazamiento. Lógicamente, estas cantidades están condicionadas por el grado de humedad del suelo, y por tanto, por la climatología. Así, como se muestra en la Figura 4.10, entre Enero y Abril se obtienen los mayores volúmenes, y, en general, los tomamuestras de PVC recogen las cantidades mayores, que en algunos casos llegan a 1 litro. Por el contrario, en las épocas más secas, ha sido

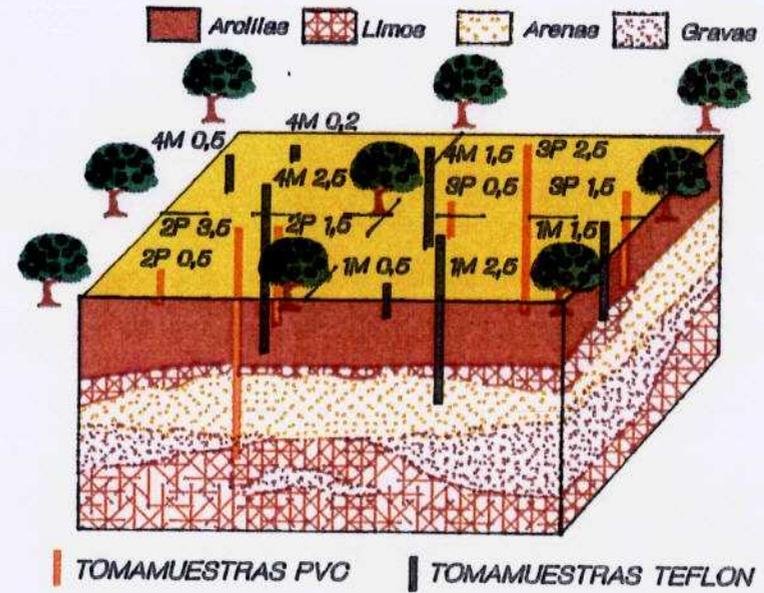
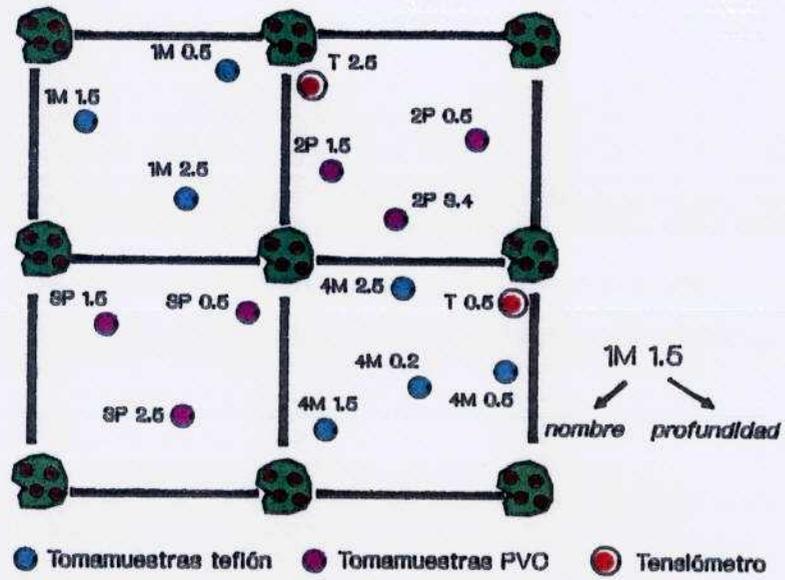


Figura 4.7. Situación inicial de los muestreadores en la parcela.

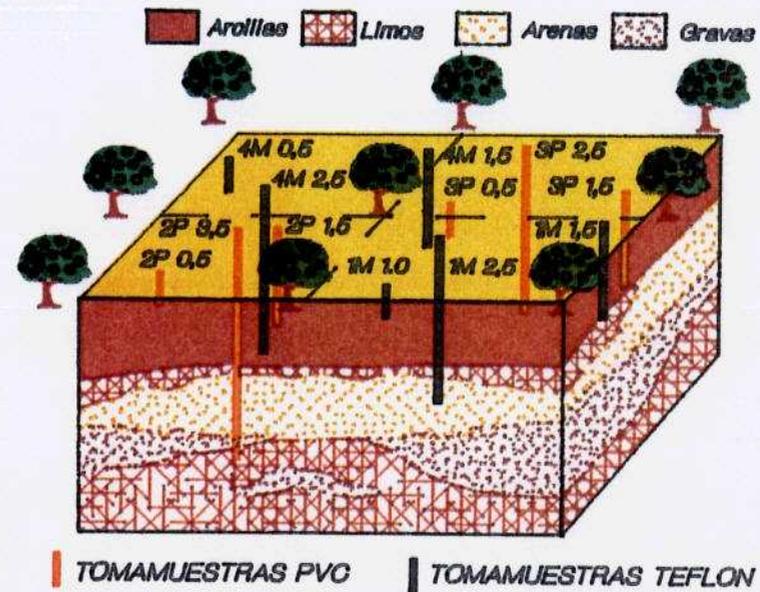
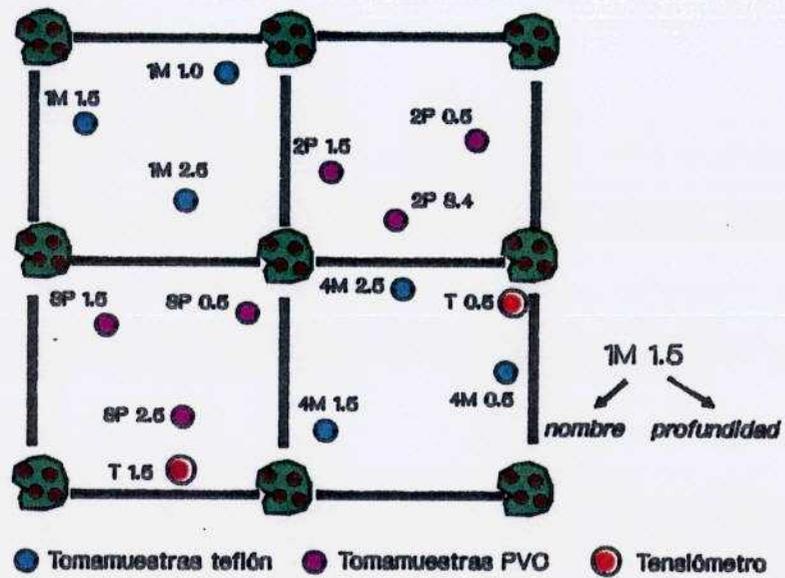


Figura 4.8. Situación final de los muestreadores en la parcela.

necesaria la realización de dos muestreos consecutivos para obtener suficiente volumen de agua.

Además del equipo indicado en el apartado anterior, se instalaron en la parcela dos tensiómetros para medir la succión del suelo a profundidades de 0.5 y 2.5 m.

Estos aparatos consisten (Figura 4.11) en un tubo de PVC con una cápsula cerámica porosa en su extremo inferior, un manómetro en el otro extremo, con la escala graduada en centibares, y un tapón de cierre. Cuando se llena de agua y se introduce en el suelo, el agua puede salir o entrar al tensiómetro a través de la cerámica porosa. Cuando el suelo se seca, el agua sale del tensiómetro, produciendo vacío en su interior, que se registra en el manómetro por un aumento en la escala. Cuando el vacío iguala la tensión hidráulica del suelo, cesa el flujo de agua hacia el exterior; cuando se incrementa la humedad del suelo, se produce el efecto contrario, y las medidas manométricas descienden, llegando a cero cuando el suelo se encuentra saturado. Las lecturas del manómetro son pues una medida directa de la fuerza que se requiere para extraer el agua del suelo.

La aplicación de las medidas de los tensiómetros a las experiencias realizadas obedece en primer lugar a que son indicativas de las condiciones de humedad del suelo para el muestreo de agua en la ZNS. Además, al disponer de dos tensiómetros a diferentes profundidades, las medidas registradas ofrecen información sobre el movimiento del flujo subterráneo; así, cuando el tensiómetro más profundo registra mayores medidas que el instalado a menor profundidad, el flujo del agua es descendente, mientras que en el caso contrario el agua ascendería hacia los niveles más superficiales del suelo.

Una vez instalados todos los sistemas de muestreo y medida en la parcela no se procedió inmediatamente a iniciar los trabajos y aplicación de productos, sino que se dejó

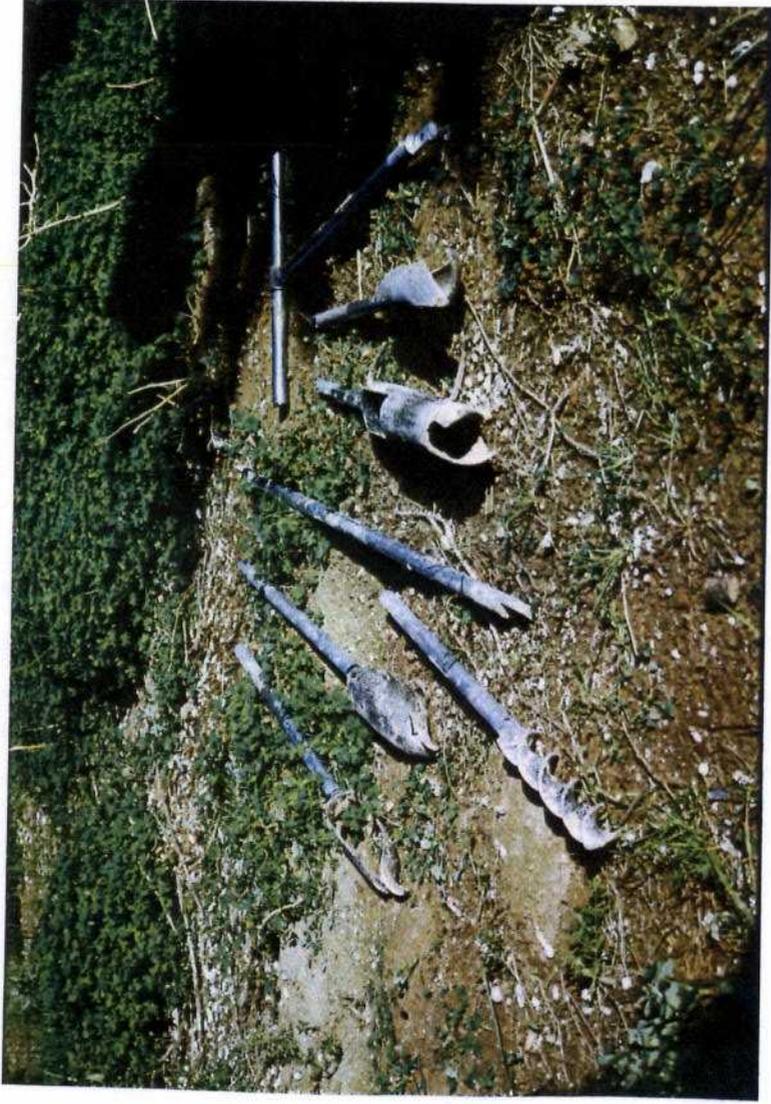
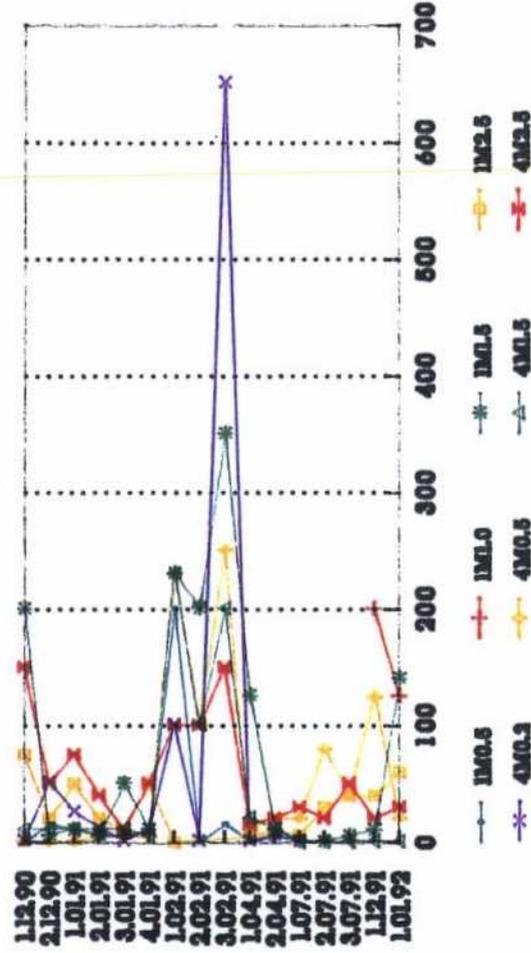


Figura 4.9. Equipo de perforación manual de sondeos.

VOLUMEN MUESTRAS TOMAMUESTRAS TA



VOLUMEN MUESTRAS TOMAMUESTRAS PVC

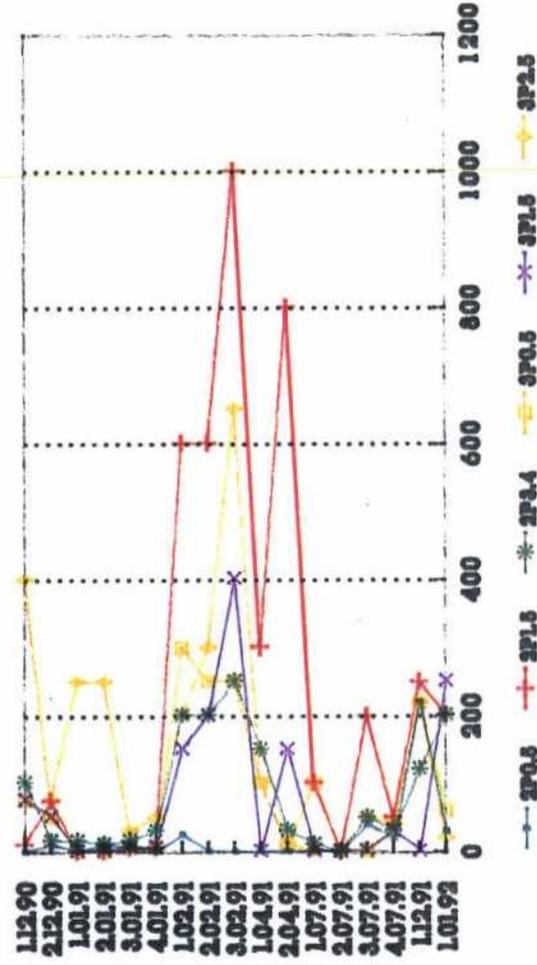


Figura 4.10. Volúmenes de agua recogidos por los diversos tomamuestras



Figura 4.11.
Tensiómetros instalados
en la parcela.



transcurrir una semana para que el suelo recuperase las condiciones naturales.

La figura 4.12 representa el estado final tras la instalación de los equipos de medida y muestreo.



Figura 4.12. Aspecto final de la parcela experimental tras la instalación de los equipos de muestreo.

4.4. CARACTERISTICAS HIDROGEOLOGICAS DEL ENTORNO DE LA PARCELA EXPERIMENTAL

4.4.1. Estudio piezométrico

En este apartado se expone el estudio de la evolución temporal del nivel piezométrico así como de su distribución espacial en el sector en que se centra este estudio.

A nivel hiperanual se cuenta con datos de evolución piezométrica en tres puntos acuíferos pertenecientes a la red de piezométrica del I.T.G.E. Estos datos corresponden al periodo comprendido entre 1973 y 1991.

Asimismo, dentro del marco de este proyecto se han realizado medidas de nivel a la vez que se han llevado a cabo las campañas de toma de muestras de agua.

El interés del estudio piezométrico del sector se basa en la incidencia que tienen las fluctuaciones y posición del nivel piezométrico en el espesor de la zona no saturada, así como en el gradiente hidráulico, que determina la dirección y movimiento del agua en el acuífero.

Evolución espacial de los niveles piezométricos

Para el estudio de la evolución espacial se han tomado como datos de base las medidas del nivel piezométrico de los puntos acuíferos pertenecientes a la red de control de carácter trimestral establecida en el estudio (ver apartado 4.6). Con estos datos se han elaborado los mapas de isopiezas para Marzo, Junio, Septiembre y Diciembre de 1991. (Figuras 4.13,14,15,16)

En los diferentes mapas de isopiezas se comprueba que una gran extensión del sector estudiado presenta niveles piezométricos por debajo de 2 metros s.n.m.. La superficie que abarca esta isopieza se hace mayor después del periodo estival ya que se desplaza tierra adentro debido a las

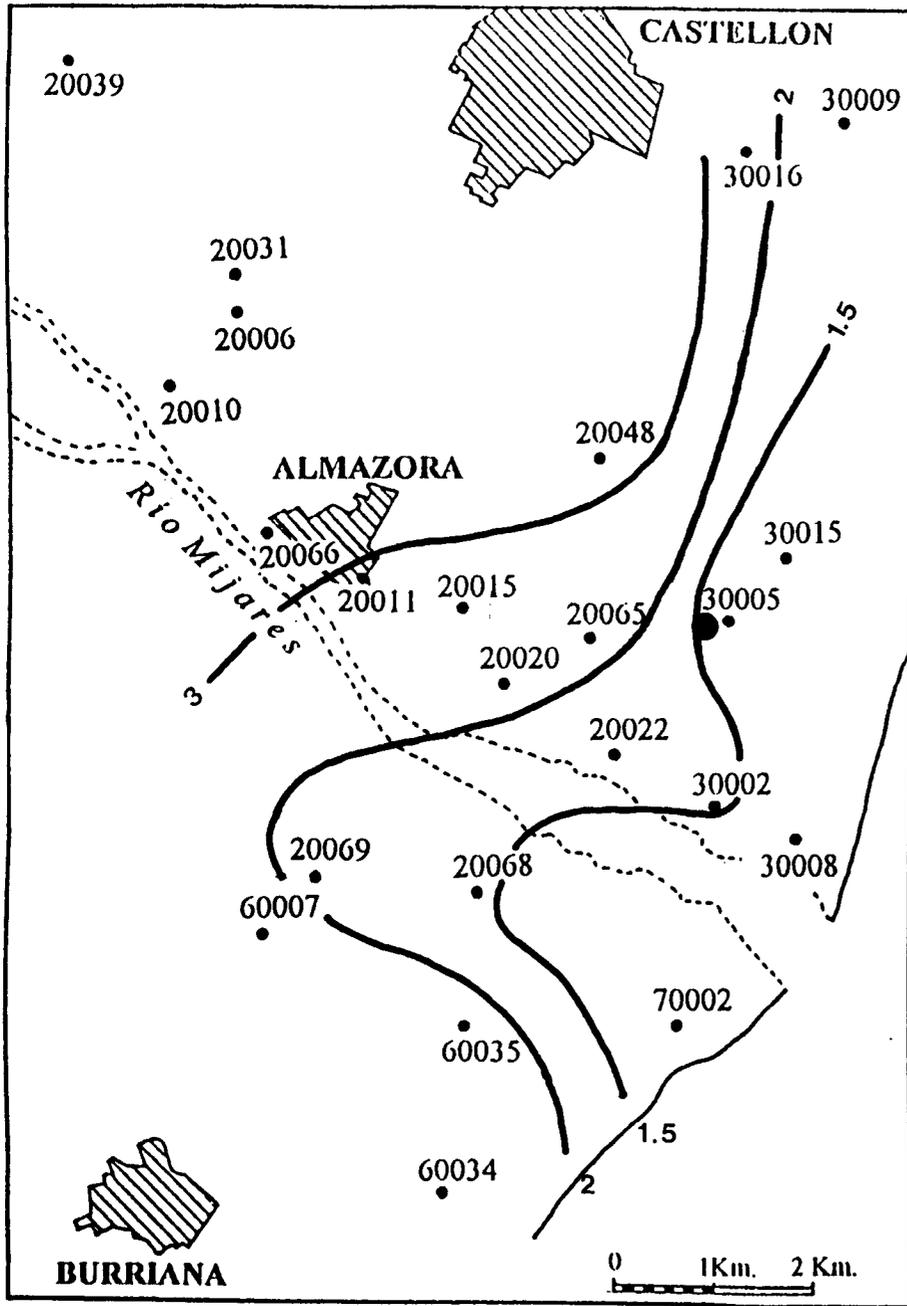


Figura 4.13. Mapa de isopiezas. Marzo 1991

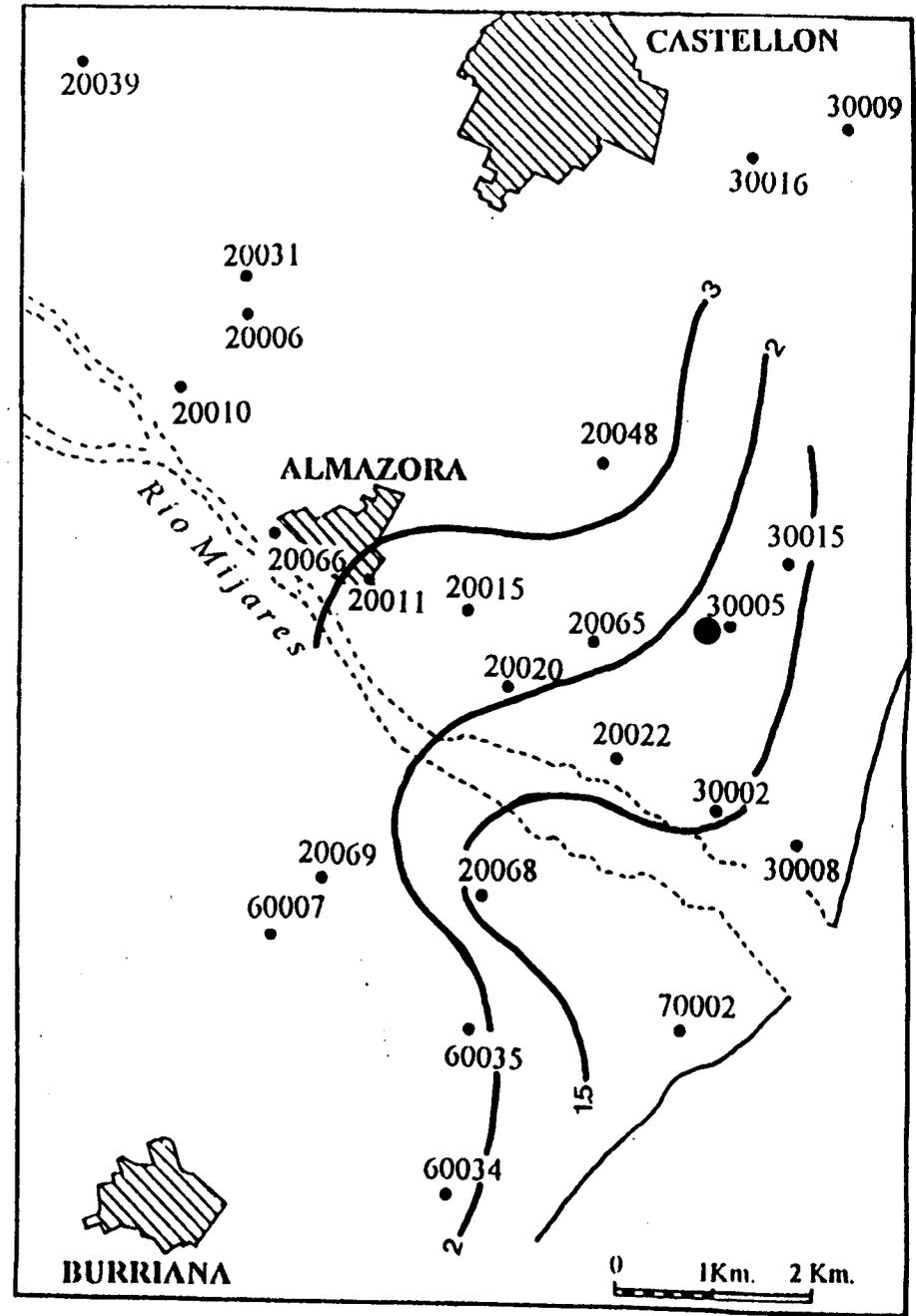


Figura 4.14. Mapa de isopiezas. Junio 1991

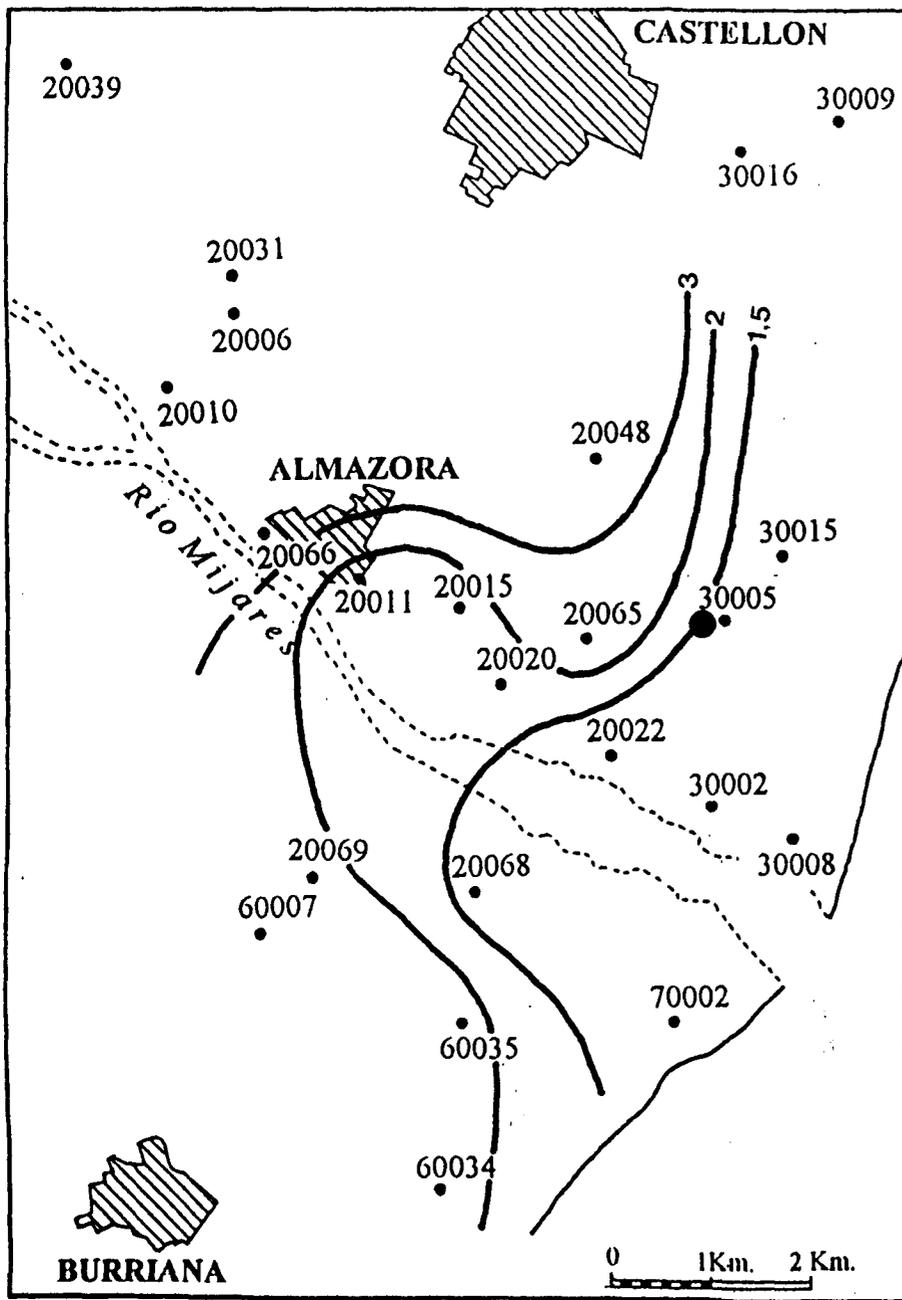


Figura 4.15. mapa de isopiezas. Septiembre 1991

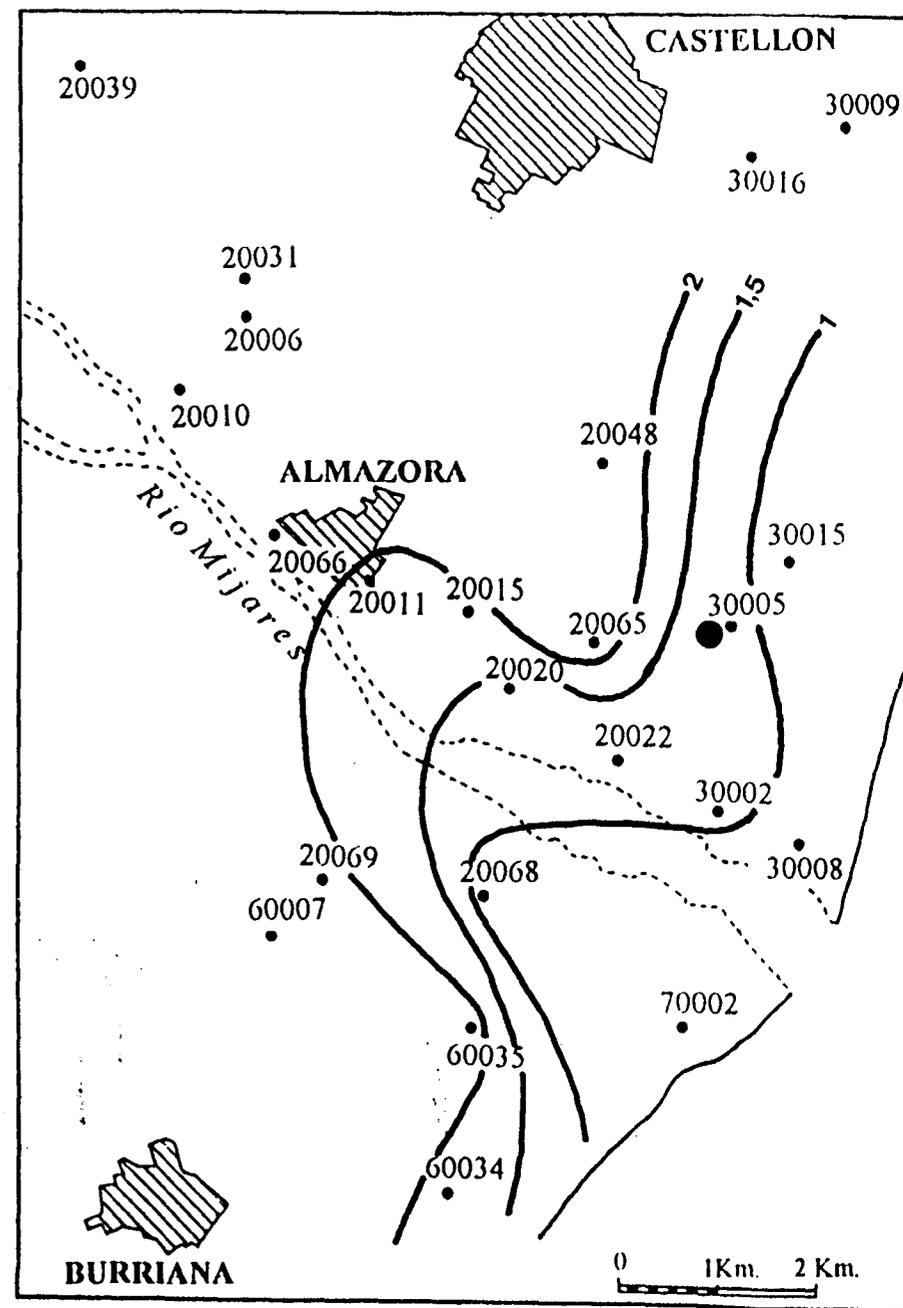


Figura 4.16. Mapa de isopiezas. Diciembre 1991

extracciones a las que está sometido el acuífero durante los meses de verano.

Como consecuencia de este bombeo en los mapas de isopiezas correspondientes a los meses de septiembre (figura 4.15) y diciembre (figura 4.16) aparecen puntos con niveles muy próximos al valor 0 m.s.n.m. e incluso existen captaciones con nivel piezométrico por debajo del nivel del mar.

Comparando las diferentes situaciones se puede apreciar que la geometría de las isopiezas es similar en todos ellos. En el área norte las isopiezas son, más o menos, paralelas a la línea de costa mientras que una vez se alcanza el sector del cauce del río Mijares estas curvas presentan una inflexión consecuente a la recarga que se produce desde el río hacia el acuífero en este sector.

También se ha realizado el cálculo del gradiente hidráulico, lo cual ha permitido diferenciar en el sector estudiado dos áreas; un área correspondiente al cauce del Río Mijares con valores de gradiente en torno al 0,04 % y las áreas que quedan a ambos lados del cauce con un gradiente medio del 0.2%

En cuanto a la dirección del flujo del agua subterránea cabe señalar que es perpendicular a la línea de costa, con un sentido NW-SE. Esta dirección y sentido no presenta variaciones a lo largo de las campañas realizadas.

Evolución temporal de los niveles piezométricos

La evolución del nivel piezométrico se puede seguir gracias a la existencia de una red de seguimiento controlada por el I.T.G.E., cuya periodicidad ha variado con el tiempo. Dentro del área estudiada existen tres puntos de control: 3025-20049, 3025-30008 y 3025-60007. En la Figura 4.17 se presenta la evolución del nivel en estas captaciones desde Marzo de 1973 hasta Marzo de 1991.

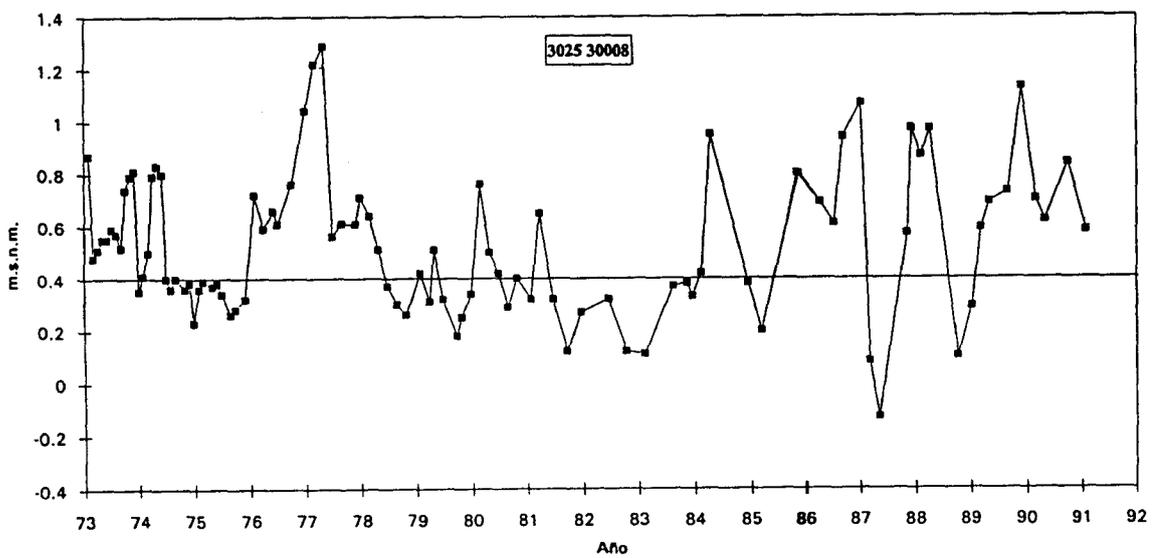
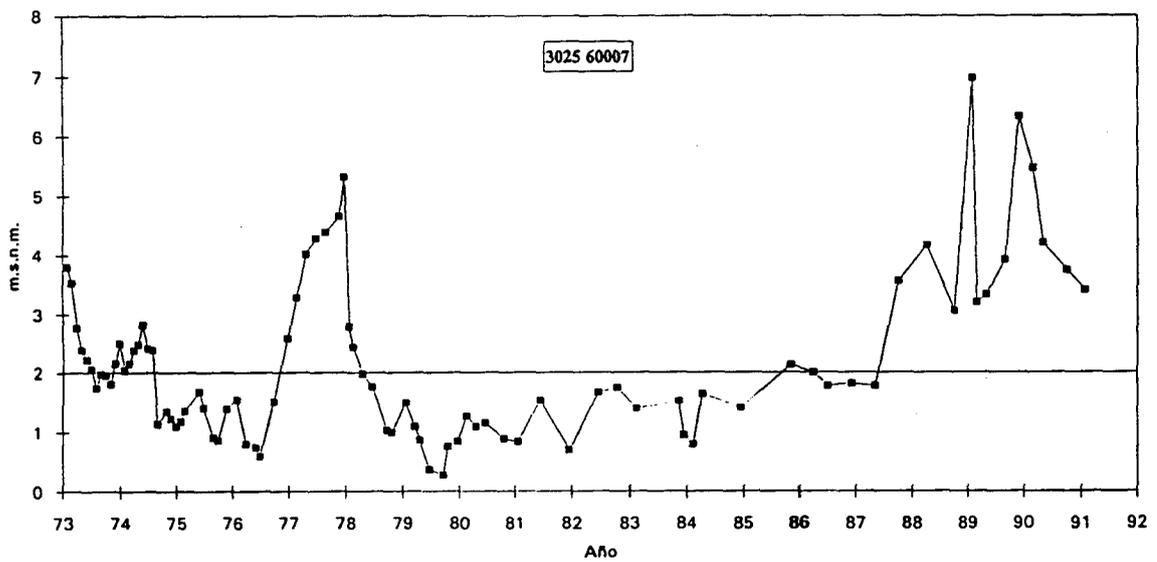
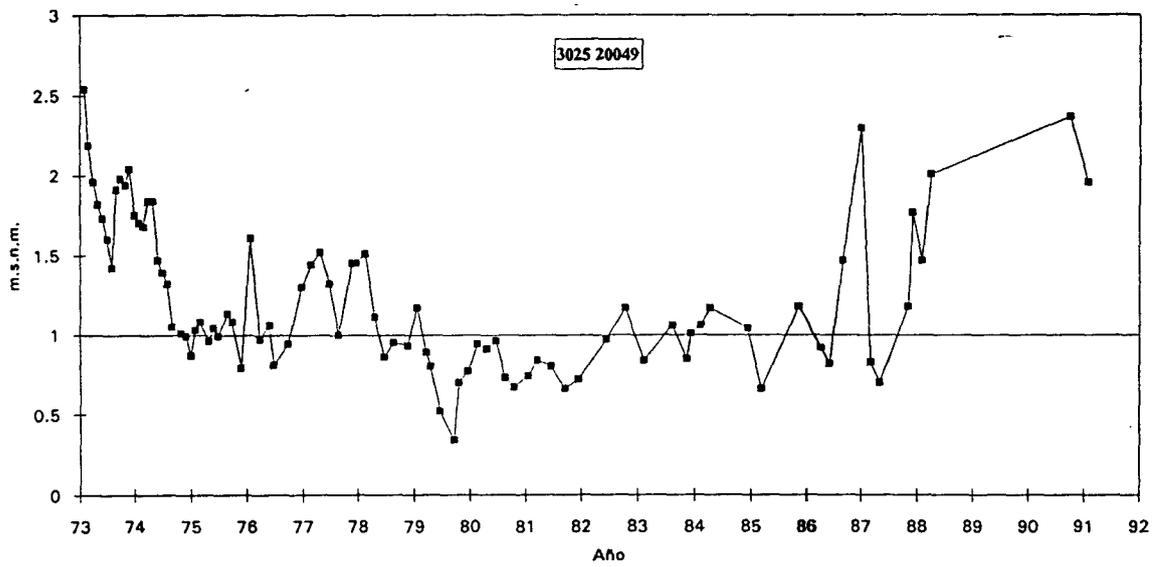


Figura 4.17. Evolución del nivel piezométrico en los puntos de control 20049, 30008 y 60007, entre 1973 y 1991.

En los tres puntos controlados se comprueba que a escala hiperanual existe un descenso generalizado del nivel piezométrico a partir de 1979, iniciándose una recuperación en el año 1988 que se mantiene hasta la actualidad. Estos años de niveles mínimos coinciden con un periodo seco comprendido entre 1978 y 1987, en el cual las precipitaciones fueron inferiores a la media.

También se pueden apreciar las variaciones del nivel a escala estacional; así, durante el verano el nivel desciende a causa de los bombeos y escasas precipitaciones, recuperándose posteriormente en el otoño-invierno cuando se inicia el periodo húmedo y cesan las extracciones.

En el punto 3025-30008, el más próximo a la línea de costa, se observa que las fluctuaciones a escala estacional son decimétricas y rara vez el nivel desciende por debajo de 0.20 m.s.n.m.

En el caso del punto 3025-20049, situado más hacia el interior, las fluctuaciones a nivel estacional son más importantes, pero aún así pocas veces se supera el medio metro. También se comprueba que en el último año se ha recuperado el nivel piezométrico con cotas similares a las existentes antes de iniciarse el periodo seco.

En el punto 3025-60007 se observa la misma evolución del nivel piezométrico que en el resto de los puntos controlados, aunque en este caso los descensos registrados alcanzan casi los dos metros. Asimismo, hay que señalar que en la actualidad presenta cotas de nivel mayores a las de los años anteriores al periodo de estiaje.

Durante este periodo de estiaje, en ningún caso, el nivel piezométrico de los puntos estudiados descendió por debajo del nivel del mar, lo cual indica que durante estos años el flujo subterráneo hacia el mar se mantuvo, al contrario de lo que sucedió en otras áreas costeras del acuífero de la Plana de Castellón.

4.4.2. Características de la zona no saturada

Litología

Para caracterizar la zona no saturada se realizaron diversos sondeos específicos, además de los efectuados para la instalación de muestreadores y tensiómetros. En las muestras obtenidas se determinaron in situ y en laboratorio diversos parámetros físico - químicos e hidráulicos.

Génesis y clasificación del suelo

La génesis y litología de la Plana hacen referencia esencialmente al Cuaternario.

Durante el Pleistoceno y en épocas de abundantes precipitaciones una serie de ríos y ramblas sin cauce fijo transportaron desde el área montañosa occidental una voluminosa carga abandonada en el área cerca de la desembocadura. En época posterior tuvo lugar la cementación de estos depósitos dando origen a los conglomerados. La actuación de los agentes de erosión sobre estos conglomerados generó gran cantidad de detritus fino que fue transportada hacia las partes más deprimidas.

La parcela experimental se enmarca dentro del abanico aluvial originado por el río Mijares. Se trata de depósitos fluviales que se localizan donde una corriente pequeña alcanza el valle de otra mayor, abierta y llana, lo que provoca que se extienda el agua cargada de sedimento y se reduzca la velocidad, de modo que se establece a lo largo del perfil una gradación en cuanto al tamaño de los sedimentos quedando depositadas las gravas en las zonas inferiores del perfil y los limos y arcillas en los superiores.

De acuerdo con el sistema de clasificación "Soil Taxonomy" del U.S.S.C.S., el suelo es clasificado como:

Orden Entisol
Suborden Fluvent

Los entisoles son suelos que no presentan evidencias de desarrollo de horizontes de diagnóstico, o ésta es mínima. La falta del desarrollo del perfil puede ser debido al material arenoso que lo constituye. Otra causa es la presencia de una capa freática elevada (cerca de los cuatro metros de profundidad) que dificulta los procesos pedogenéticos de diferenciación de horizontes.

El suborden fluvent hace referencia a suelos aluviales poco maduros debido al poco tiempo que han tenido para desarrollarse entre cada aluvión del río. Son suelos fértiles cuya utilización agrícola es muy variada, desde los cultivos hortícolas hasta los forestales.

Características físico - químicas de la zona no saturada

Durante la instalación de muestreadores se extrajeron diversas muestras de suelo representativas de las diferentes litologías presentes en la zona no saturada, a las profundidades de 0.15, 1 y 2 metros (P1, P2 y P3 respectivamente).

Los análisis granulométricos realizados en los laboratorios del ITGE han dado los resultados reflejados en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Textura de muestras de suelo de la parcela experimental

MUESTRA	PROF. (m)	% GRAVAS	% ARENAS	% LIMOS + ARCILLAS	d ₁₀
P1	0.15	2.5	43.5	54	0.0012
P2	1	2	62	36	0.004
P3	2	53	39	8	0.06

Se puede observar que estos resultados responden a una dinámica fluvial de la formación del suelo. Así, en P1 (0,15 m) la fracción dominante es la más fina (limo+arcilla) con un 54% en peso del total; a 1 metro predomina la fracción arena, con un 62%, y a 2 metros la fracción más gruesa (grava), un 53% en peso del total.

La Figura 4.18 representa 6 columnas litológicas tomadas en la propia parcela, hasta 3.30 metros de profundidad. Al margen de posibles errores subjetivos al determinar la granulometría de los diferentes niveles, parece innegable la existencia de gran heterogeneidad litológica, con frecuentes cambios de facies, que se ponen de relieve en los cortes 1, 2, 3 y 4 (Figura 4.19) y en el bloque diagrama de la Figura 4.20.

La columna litológica más profunda de que se dispone se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Columna litológica de la parcela experimental

PROFUNDIDAD (m)	LITOLOGIA
0 - 0.25	arcilla - limo
0.25 - 0.63	arcilla - limo
0.63 - 0.80	limo - arcilla
0.80 - 1.05	limo
1.05 - 1.35	arena - gravas
1.35 - 1,67	gravas - arena
1.67 - 1.80	arena amarilla
1.80 - 2.10	arena amarilla
2.10 - 2.40	arena limosa
2.40 - 2.75	arena media
2.75 - 3.17	arcilla
3.17 - 3.40	arcilla
3.40 - 3.90	arcilla
3.90 -	gravas

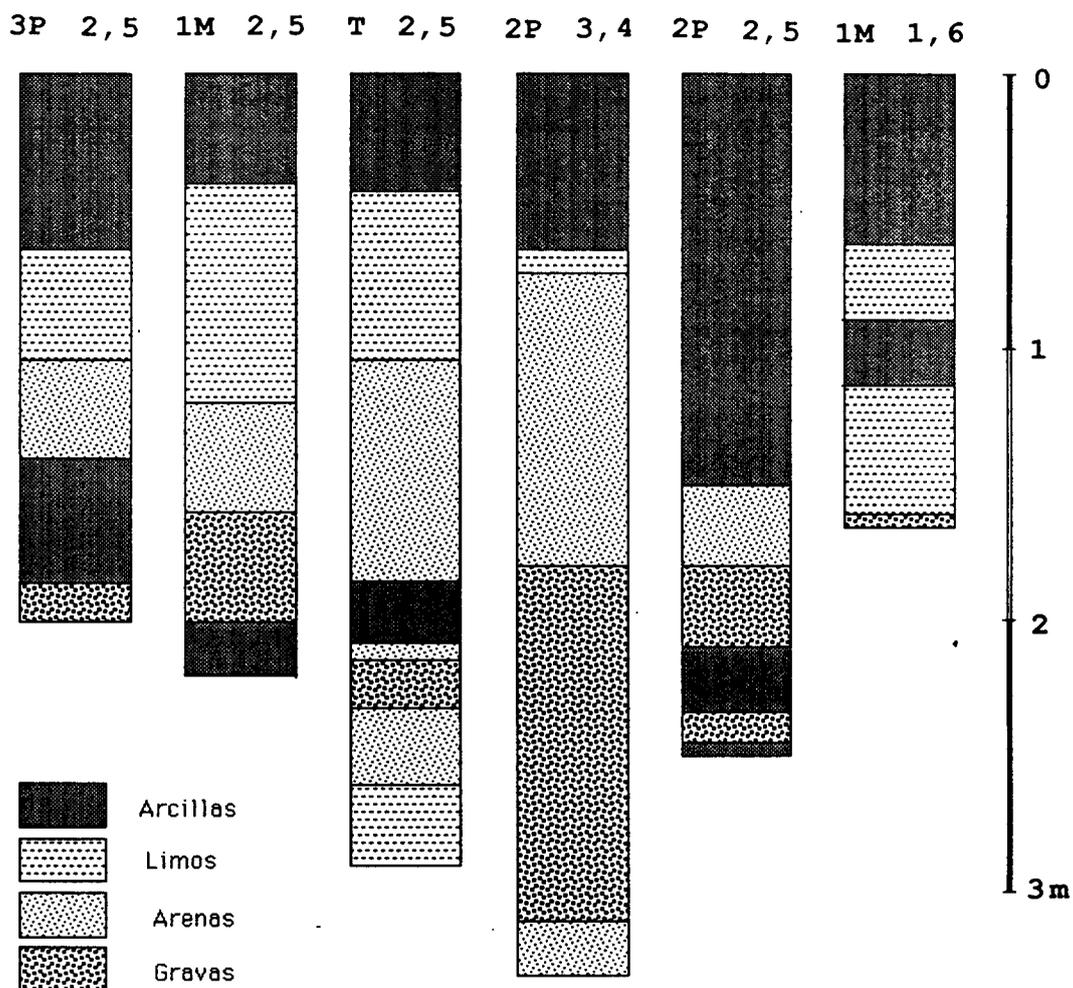


Figura 4.18. Columnas litológicas tomadas en la parcela experimental a distintas profundidades

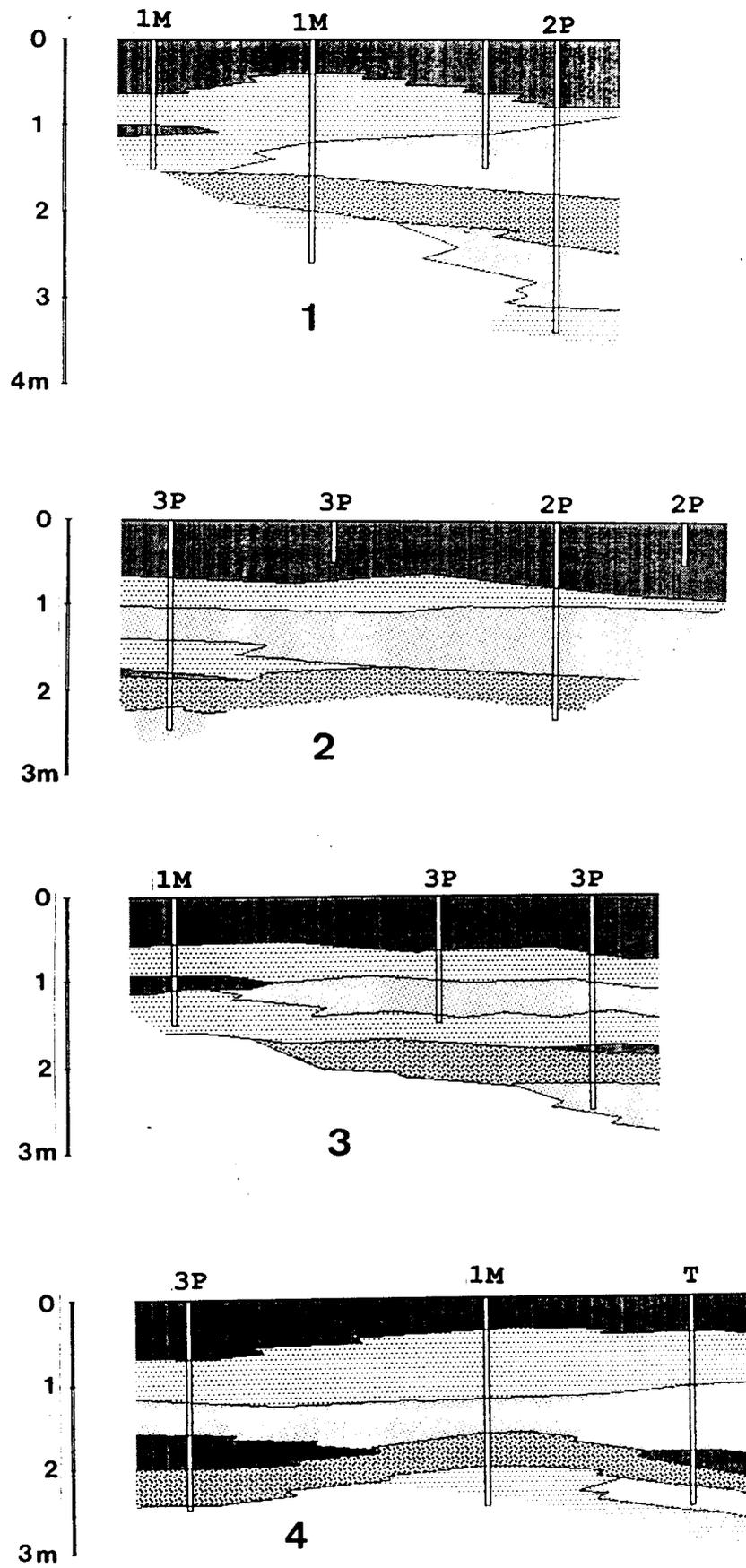


Figura 4.19. Cortes litológicos

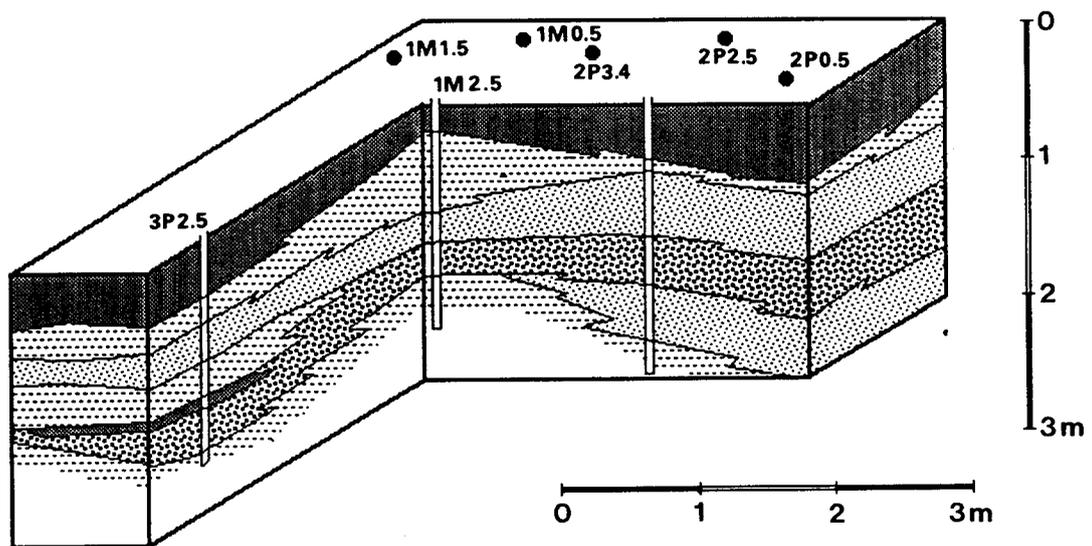


Figura 4.20. Bloque diagrama

Se ha realizado también la determinación de pH, conductividad y materia orgánica en estas mismas muestras (Tabla 4.4).

Tabla 4.4. Caracterización analítica de muestras de suelo de la parcela experimental

MUESTRA	pH	CONDUCT. (μ S)	% MAT.ORGANICA
P1	5.6	80	0.24
P2	8.5	85	0.04
P3	9.1	130	0.02

Según el contenido en materia orgánica, la muestra P1 es un suelo considerado como pobre, mientras que las muestras P2 y P3 se catalogan de muy pobres.

Los resultados son coherentes con la geomorfología del suelo ya que al ser un suelo joven, con poco tiempo de maduración, la materia orgánica acumulada en el horizonte superior no ha sido eluviada o lavada hacia los inferiores.

En cuanto al valor del pH, está asociado al contenido en ácidos húmicos que componen la materia orgánica; así, en el horizonte superior, al poseer mayor concentración en materia orgánica, a su vez tendrá mayor concentración en ácidos húmicos que bajarán el valor del pH en relación a los horizontes inferiores.

En cuanto a los valores de conductividad observados, una conductividad más alta en los horizontes inferiores que en los superiores se podría explicar en base al proceso de acumulación de sales originadas en los perfiles superiores y lixiviadas hacia los inferiores

Parámetros hidrodinámicos

Los parámetros hidrodinámicos determinados en estas muestras han dado los resultados indicados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Parámetros hidrodinámicos de muestras de suelo de la parcela experimental

	P1	P2	P3
Permeabilidad (cm/s)	1.44 E-4	1.60 E-3	3.60 E-1
Porosidad eficaz (%)	15	17	37
Retención específica	37.83	18.87	8.16
Porosidad total	52.83	35.87	45.16

La capacidad de infiltración del suelo, medida in situ por el método de Porchet, es de 5,6 cm/h, indicativa de suelos con buena capacidad de drenaje

También se ha determinado el % de humedad y el % de saturación (volúmica) a lo largo de la columna, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Humedad y saturación de la columna litológica de la parcela experimental

PROFUNDIDAD (m)	% HUMEDAD	% SATURACION	α	TIPO
0-25	13.70	0.32	42	P1
25-63	14.21	0.33	43	P1
63-80	12.46	0.57	56	P2
80-105	12.60	0.58	59	P2
105-135	8.64	0.27	57	P3
135-167	9.79	0.31	55	P3
167-180	7.11	0.23	76	P3
180-210	7.57	0.24	79	P3
210-240	15.94	0.74	78	P2
240-275	7.62	0.24	90	P3
275-317	20.61	0.48	90	P1
317-340	20.26	0.47	103	P1
340-390				
390-				P3

4.5. TRATAMIENTOS AGRICOLAS

4.5.1. Plaguicidas

Para realizar una correcta selección de los plaguicidas a estudiar se recabó toda la información posible sobre las plagas que afectaban en la zona a los cultivos de cítricos, así como sobre los productos más ampliamente utilizados en dicha zona. Según información facilitada por los servicios oficiales de la Generalitat (Servei de Protecció dels Vegetals), así como por Cooperativas Agrícolas, las plagas más comunes y los productos recomendados para sus tratamientos se encuentran en la Tabla 4.1.

Entre la gama de productos comercializados, se seleccionaron los plaguicidas a controlar; para ello se consultó al SPV y se estudió la historia previa de la parcela, de modo que se eligieron los plaguicidas organo compuestos: dimetoato, fenitrotion, metidation, dicofol, tetradifon, MCPA. Además, se aplicaron en algunos casos butocarboxim y glifosato para completar la acción de los anteriores compuestos, aunque no se incluyeron en la analítica.

Estos compuestos, permitían asegurar tratamientos adecuados de los árboles (cítricos de la variedad Navel Late) durante todo el año y frente a las diversas plagas posibles.

Los compuestos seleccionados incluyen plaguicidas organoclorados y organofosforados, con acciones insecticidas y acaricidas, así como herbicidas fenoxiácidos (MCPA) y fosfónicos (Glifosato).

Características de los productos aplicados

Dimetoato



Insecticida Organofosforado. Inhibidor de la colinesterasa

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{PS}_2$ (229.2 g/mol)

Nombre IUPAC: O,O dimethyl S-methylcarbamoyl methyl phosphorodithioate

Nombre C.A.: O,O dimethyl S-[2-(methylamino)-2-oxoethyl] phosphoro dithioate

CAS RN: 60-51-5

Propiedades físicas

- cristales incoloros
- d_4^{50} 1.281
- Punto de fusión: 49 °C
- Presión de vapor 0.29 mPa
- se descompone a 135 °C
- n_D^{65} 1.5334

Solubilidad: (21°C) 25 g/l en agua; (20°C): >300 g/Kg alcoholes, benceno, cloroformo, diclorometano, cetonas y tolueno; >5g/Kg tetracloruro de carbono, hidrocarburos saturados, octan-1-ol.

Kow = 5.2

Estabilidad: a <40°C, formando O,S-dimetil análogo por calefacción en medio acuoso a pH entre 2 y 7; DT50 12 días (pH 9). Incompatible con plaguicidas alcalinos.

Koc en suelo= 5.30; Koc = 9.12

Uso

Insecticida-acaricida sistémico con actividad por ingestión y contacto. Posee un buen efecto de choque, larga persistencia y amplio campo de actividad. Con el fin de complementar su forma de acción se le formula con insecticidas con actividad por ingestión y contacto tales como: carbaril, clorpirifos, flucitrinato, lindano, metil azinfos y triclorfon. También existen formulaciones con los acaricidas dicofol y tetradifon.

Formulación aplicada

Dimetoato 40% LE: PERFEKTHION, PROBELTE 40-R, ZELTION,...

Toxicología

Mamíferos (B): Nocivo

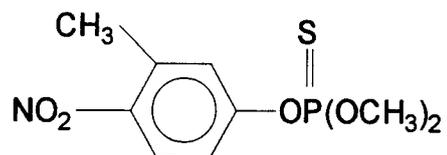
Fauna terrestre (B): Mediana peligrosidad

Peces (A): Inocuo

Abejas (DE): Muy peligroso

Plazo de seguridad: 45 días

Fenitrotion



Insecticida Organofosforado. Inhibidor de la colinesterasa

$C_9H_{12}NO_5PS$ (277.2 g/mol)

Nombre IUPAC: O,O dimethyl O-4-nitro-m-tolyl
phosphorothioate

Nombre C.A.: O,O-dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)
phosphorothioate

CAS RN: 122-14-5

Propiedades físicas

- líquido amarillo claro - d_4^{20} 1.328
- Punto de ebullición: 164 °C - Presión de vapor 0.15 mPa
- n_D^{20} 1.5540

Solubilidad: (20°C): 21 mg/l agua; >1 Kg/l diclorometano,
tolueno; 24 g/l hexano; 138 g/l propan-2-ol.

Kow = 2700

Estabilidad: en hidrólisis a 30 °C DT50 4.5 horas (pH 15).

Uso

Insecticida de actividad por ingestión y contacto. Posee buena persistencia, efecto de choque y acción en profundidad.

Formulación aplicada

Fenitrotion 50% LE (dosis 1-2 l/ha): CEKUTROTION 50 LE, EVER F 50, FENION 50, FENITHION K, FENITROTION 50 Procida, FOLITHION 50 Emuls., LEVARTES, LUTION 50, OROLIT, PROBEL S-50, SAPHIBEN, SMT-Emuls 50%, SUFENIT 50, SUMIAGREX 50, SUMIFENE 50, SUMITHION 50, SUMITHION 50 LE, SUMIX, SUTIOL, VERDECION SU LE, VERTION 50.

Toxicología

Mamíferos (B): Nocivo

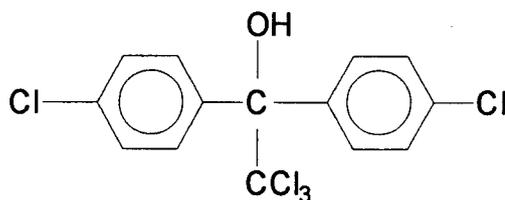
Fauna terrestre (B): Mediana peligrosidad

Peces (B): Mediana peligrosidad

Abejas (DE): Muy peligroso

Plazo de seguridad: 30 días

Dicofol



Insecticida Organoclorado. Inhibidor de la colinesterasa

$C_{14}H_9Cl_5O$ (370.5 g/mol)

Nombre IUPAC: 2,2,2-trichloro-1,1-bis (4-chlorophenyl)
ethanol

Nombre C.A.: 4-chloro-alfa-(4-chlorophenyl)-alfa-
(trichloromethyl) benzene methanol

4,4'-dichloro-alfa-(trichloromethyl)
benzhydrol

CAS RN: 115-32-2

Propiedades físicas

- sólido incoloro - Punto de fusión: 78.5-79.5 °C

- Presión de vapor 0.053 mPa - Punto ebullición: 193°C

Solubilidad: (25°C): 0.8 mg/l agua; 400 g/l acetona, acetato de etilo, tolueno; 30 g/l hexano, propan-2-ol; 36 g/l methanol.

Kow = 19000

Estabilidad: a <80°C; degradado a 4,4'-diclorobenzofenona por la luz; transformado en 4,4'-diclorobenzofenona y cloroformo por la acción de alcalis concentrados. DT50 40-50 dias en estudios de campo.

Adsorción en suelos: Koc arena= 8383
 Koc sandy loam= 8073
 Koc silty loam= 5868
 Koc clay loam= 5917

Uso

Acaricida específico. Muestra especial actividad sobre formas móviles de tetraníquidos (araña roja y amarilla). Posee gran efecto de choque y larga actividad residual. Se formula con dinocap o tetradifon, con lo que se consigue mayor control sobre los huevos. A los tratamientos se les asigna una persistencia de 35-40 días.

Asociado con tetradifon es un acaricida de amplio espectro y prolongada acción residual.

Formulación aplicada

Dicofol 16% LE (dosis 200-250 cc/hl): ACARIN 18,5 EC.

Dicofol 48% LE (dosis 100-150 cc(hl): ACARFEN, ACARICIDA D-48, ACARIN 48, ACAROIL K, AGREX K-48, CEKUDIFOL, DICOKELT, DICOVEEX, ERTANE, KARIVER LE, KELTHANE MF, KT 48, LAIRAÑA 48.

Toxicología

Mamíferos (B): Nocivo

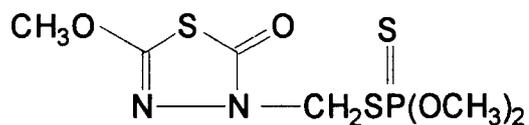
Fauna terrestre (A): Inocuo

Peces (C): Peligroso

Abejas (A): Inocuo

Plazo de seguridad: 15 días

Metidation



Insecticida Organofosforado. Inhibidor de la colinesterasa

$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$ (302.3 g/mol)

Nombre IUPAC: S-2,3-dihydro-5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3-ylmethyl-O,O-dimethyl phosphorodithioate.

Nombre C.A.: S-[(5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3(2H)-yl) methyl] O,O-dimethyl phosphorodithioate.

CAS RN: 950-37-8

Propiedades físicas

- cristales incoloros
- d_4^{20} 1.495
- Punto de fusión: 39-40 °C
- Presión de vapor 0.186 mPa

Solubilidad: (20°C): 250 mg/l agua; 690 g/Kg acetona; 850 g/kg ciclohexanona; 260 g/kg etanol; 53 g/Kg octan-1-ol; 600 g/Kg xileno.

Estable a hidrólisis en medio neutro débilmente ácido. Menos estable en medio ácido (pH 1), o alcalino. DT50 (25°C) 30 min pH 13. DT50 4.5 horas (pH 15).

Uso

Insecticida penetrante con actividad por ingestión y contacto. Con el fin de potenciar su actividad sobre formas

invernantes de insectos y ácaros, se le formula con aceite mineral de invierno. Puede resultar fitotóxico en manzano.

Formulación aplicada

Metidation 40% LE (dosis 100-150 cc/hl y gasto 1-2 l/ha):
MELACID, ULTRACID 40 E.

Toxicología

Mamíferos (B): Nocivo

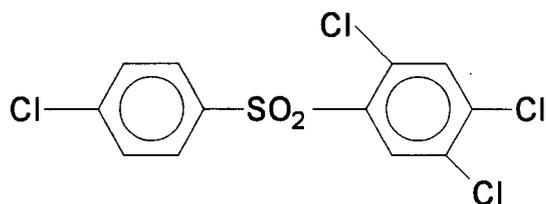
Fauna terrestre (B): Mediana peligrosidad

Peces (C): Muy peligroso

Abejas (DD): Muy peligroso

Plazo de seguridad: 21 días

Tetradifon



Insecticida Organoclorado

C₁₂H₆Cl₄O₂S (356.0 g/mol)

Nombre IUPAC: 4-chlorophenyl-2,4,5-trichlorophenyl sulfone

Nombre C.A.: 1,2,4-trichloro-5-[(4-chlorophenyl)sulfonyl]
benzene

p-chlorophenyl-2,4,5-trichlorophenyl sulfone

CAS RN : 116-29-0

Propiedades físicas

- el producto técnico es un sólido cristalino blanco amarillento

- Punto de fusión: 144 °C

- Presión de vapor 0.001 mPa (20°C)

Solubilidad: (10°C): 0.05 mg/l agua. (20°C): 82 g/l acetona; 148 g/l benceno; 255 g/l cloroformo; 200 g/l ciclohexanona; 10 g/l queroseno; 10 g/l metanol; 135 g/l tolueno; 115 g/l xileno.

Estabilidad: resistente a agentes oxidantes fuertes y estable a la luz.

Uso

Acaricida-ovicida, sin actividad sobre adultos. Se caracteriza por su prolongado efecto residual. Son clásicas

sus formulaciones con acaricidas activos sobre larvas y adultos, tales como cihexaestan dicofol o dinobuton.

Formulación aplicada

Tetradifon 7,5 LE (dosis 150-200 cc/hl): ACARICIDA Oro, ACAROIL TD, ACARVIN, AGREX T-7,5, T-7,5 MAFA, TEKELEDION Ovicida, TETRABEN, TETRADIFON Bayer.

Toxicología

Mamíferos (A): Inocuo

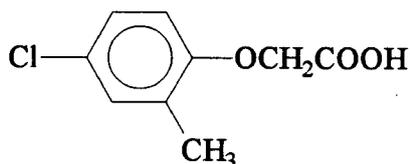
Fauna terrestre (A): Inocuo

Peces (A): Inocuo

Abejas (AA): Inocuo

Plazo de seguridad: 15 días

MCPA



Herbicida fenoxiácido.

C₉ H₉ O₃ Cl (200.63 g/mol)

Nombre común: MCPA

Nombre IUPAC: ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético. ácido 4-cloro-o-toliloxiacético.

Nombre C.A.: ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético. ácido 4-cloro-o-toliloxiacético.

CAS RN: [94-74-6]

Su actividad sobre la regulación del crecimiento de las plantas se describió por primera vez por R.E. Slade en 1945. Introducido como herbicida por ICI Plant Protection Division. Marcas registradas: *Agritox* (Rhône-Poulenc), *Agroxone* (ICI Agrochemicals), *Phenoxyline 50* (Schering Agriculture) y *Cornox M* (The Boots Co. Ltd).

Propiedades físicas

- cristales incoloros
- d_4^{20} 1.56
- punto de fusión: 118-119°C
- presión de vapor: 0,2 mPa (21°C)
- solubilidad: (25°C) 825 mg/l agua; soluble en alcohol, tolueno, xileno
- estable en el suelo con un valor DT₅₀ < 7d
- Kow 117

Las disoluciones de sales alcalinas son básicas y corroen el aluminio y el cinc.

Es un ácido fuerte, con un valor de $pK_a = 3,07$, y forma sales solubles en agua con metales alcalinos o aminas. Normalmente se introduce en sus formulados un agente quelante para evitar la precipitación de sales cálcicas o magnésicas en aguas duras.

Los ésteres que se usan normalmente son el MCPA 2-butoxietil y el butotil, altamente solubles en disolventes orgánicos.

Uso

El MCPA es un herbicida sistémico que se absorbe fácilmente por las hojas y raíces. Sus usos abarcan el control de malas hierbas anuales y perennes en cereales, prados y pastizales con una dosis de 0,28-2,25 kg/Ha.

Formulación aplicada

MCPA amina: Cloroxone (Sopra), Quinoxone (La Quinoleine), Primma Combi (Agrocrós), Cornar 40 (Afrasa), U46 M-fluid (BASF)

Toxicología

Mamíferos (B): Nocivo

Fauna terrestre (B): Mediana peligrosidad

Peces (B): Mediana peligrosidad

Abejas (BB): Inocuo

Plazo de seguridad: 15 días

Glifosato



Herbicida derivado del ácido fosfónico

$\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$ (169.1 g/mol)

Nombre IUPAC: N-(fosfonometil) glicina

Nombre C.A.: N-(fosfonometil) glicina

CAS RN : 1071 - 83 - 6

Se encuentra en forma de sales (II) de isopropil amonio, (III) sesquisodio, (IV) trimesium.

Propiedades físicas

- cristales incoloros
- Punto de fusión: 200 °C
- Presión de vapor 0.04 mPa (20°C)

Solubilidad: (25°C): 12 g (I)/1 agua; (II), (III) y (IV) son muy solubles en agua; <5 g (técnico IV)/1 acetona, clorobenceno, etanol, queroseno, xileno.

Estabilidad: la sal (IV) tiene un DT50 de 6,7 días a 100°C; en disolución acuosa y expuesto a la luz el DT50 es >30 días (a pH9 y 25°C). En el suelo DT50 (IV), <60 días. Corrosivo para el hierro, acero y aluminio.

Uso

Herbicida de postemergencia, no residual y no selectivo. Se caracteriza por su alta actividad, amplio campo de acción y capacidad de control de órganos de reproducción

subterráneos. Puede conseguirse una excelente selectividad mediante aplicación localizada con máquinas o utensilios adecuados. Es adsorbido por vía foliar mediante un proceso de difusión pasiva y traslocado lentamente a toda la planta, hasta los órganos subterráneos. Son necesarias 6-12 horas para que el proceso de absorción tenga lugar; durante este periodo no debe regarse ni tampoco aplicar el producto si se esperan lluvias en las horas siguientes. Actúa inhibiendo una de las enzimas que controla la síntesis de los aminoácidos aromáticos esenciales.

Formulación aplicada

Glifosato 36%, p/v, BV: HERBOLEX, ROUNDUP.

Glifosato 36%, p/v, LS: ATILA, GLIFOCOOP, GLIFOSERT 36, HERBICRUZ Jardín, HERBOLEX, PHOSPHONATE, ROUNDUP, ZELTRONE.

Toxicología

Mamíferos (A): Inocuo

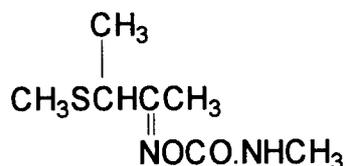
Fauna terrestre (A): Inocuo

Peces (A): Inocuo

Abejas (AA): Inocuo

Plazo de seguridad: 21 días

Butocarboxim



Insecticida carbamoyl oxima. Inhibidor de la colinesterasa

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (190.3 g/mol)

Nombre IUPAC: 3-(metiltio)butanona O-metilcarbamoiloxima

Nombre C.A.: 3-(metiltio)-2-butanona O-[(metilamino)
carbonil]oxima

3-(metiltio)-2-butanona O-(metilcarbamoil)
oxima

CAS RN : 34681 - 10 - 2

Propiedades físicas

- el producto técnico es un líquido que contiene los isómeros E y Z en una relación 85:15.

- Presión de vapor: 72.3 mPa(20°C)

Solubilidad: 11 g/l en hidrocarburos alifáticos; miscible con hidrocarburos aromáticos, ésteres y cetonas.

Estabilidad: estable a la luz del sol; a temperaturas <100°C, a pH entre 5 y 7 (hasta 50°C). En suelo (20°C) DT50 7-8 días.

Uso

Insecticida sistémico de moderada persistencia, efectivo en el control de insectos chupadores. Recomendado en programas de lucha integrada contra aleiródidos (moscas blancas) en cítricos cuando su población supera a la de

Cales noaki y en control de Myzus (pulgón verde del melocotonero) y otros áfidos, en cereales y remolacha.

Formulaciones

Butocarboxim 50%, p/v, LE: AFILENE, DRAWIN.

Toxicología

Mamíferos (B): Nocivo

Fauna terrestre (B): Mediana peligrosidad

Peces (B): Mediana peligrosidad

Plazo de seguridad: 21 días

Tratamientos realizados

En la parcela se realizaron durante el tiempo de duración del proyecto varias aplicaciones de los plaguicidas estudiados (figuras 4.21, 4.22, 4.23). El sistema de fumigación fue mediante bomba a motor, en el caso de los insecticidas y acaricidas, mientras que los herbicidas se aplicaron mediante una bomba manual (mochila) directamente al suelo (figuras 4.24, 4.25).

En la Tabla 4.7 aparecen los datos referentes a las aplicaciones llevadas a cabo en la parcela, indicando la fecha de aplicación así como las cantidades aplicadas y los productos utilizados.



Figura 4.21. Plaguicidas aplicados en los tratamientos.

Tabla 4.7. Productos fitosanitarios aplicados en la parcela experimental durante el estudio. El método de aplicación es en todos los casos Spray.

MATERIA ACTIVA	NOMBRE COMERCIAL	TIPO	% M.A.	PLAZO SEGUR. (dias)	GRADO DILUCION (%)	DOSIS APLICADA (Kg M.A./Ha)	FECHA APLICACION
DIMETOATO	Dimetoato 40	Insecticida Organo-P	40	21-60	0.15	5.28	30-1-91 25-5-91 4-10-91 10-4-92
METIDATION	Ultracid 40E	Insecticida Organo-P	40	21-90	0.15	5.28	30-1-91 4-10-91 10-4-92
FENITROTION	Folithion 50LE	Insecticida Organo-P	50	15-30	0.15	6.60	25-5-91
DICOFOL + TETRADIFON	Erthane comp.	Acaricida Organo-C	16 + 6	15	0.2	2.81 + 1.05	30-1-91 25-5-91 4-10-91 10-4-92
BUTOCARBOXIM	Drawin	Insecticida carbamato	50	21	0.15	6.60	4-10-91
GLIFOSATO	Roundoup	Herbicida fosfónico	36	1-7	0.1	5.86	30-1-91 25-5-91 4-10-91 10-4-92
MCPA	U-46	Herbicida fenoxiácido	40	15	0.06	3.84	30-1-91 25-5-91 4-10-91 10-4-92



Figura 4.22. Aspecto de la mezcla de herbicidas aplicados.

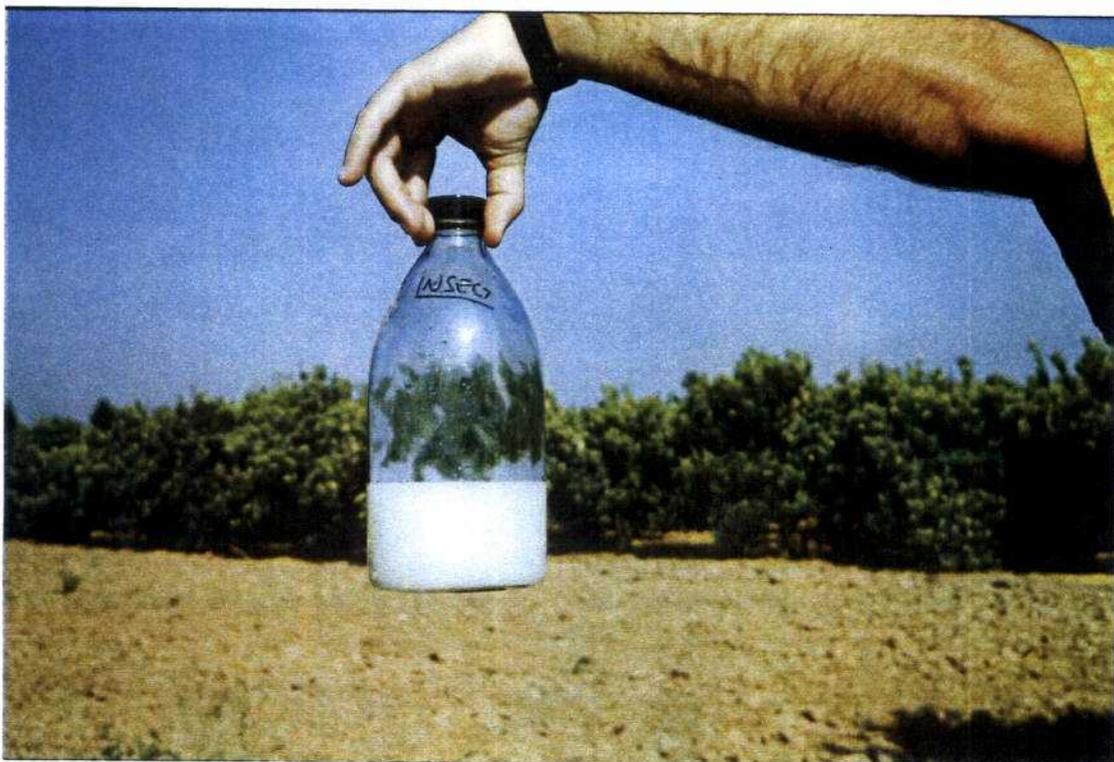


Figura 4.23. Aspecto de la mezcla de insecticidas aplicados.

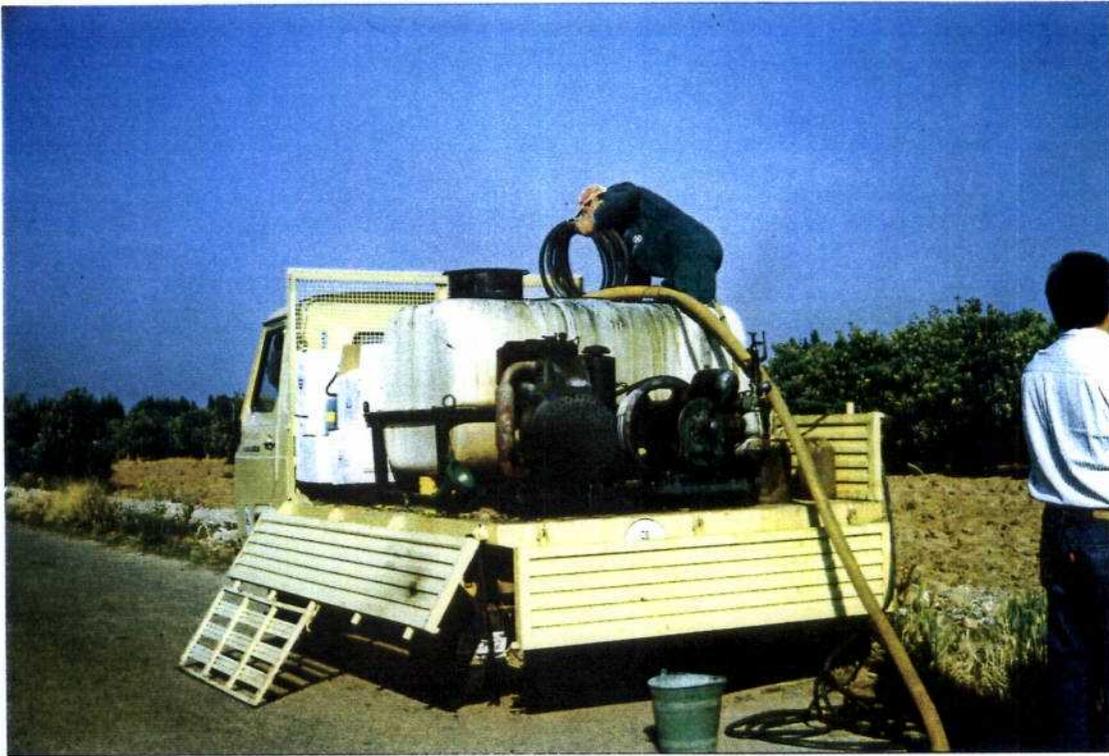


Figura 4.24. Aplicación de plaguicidas

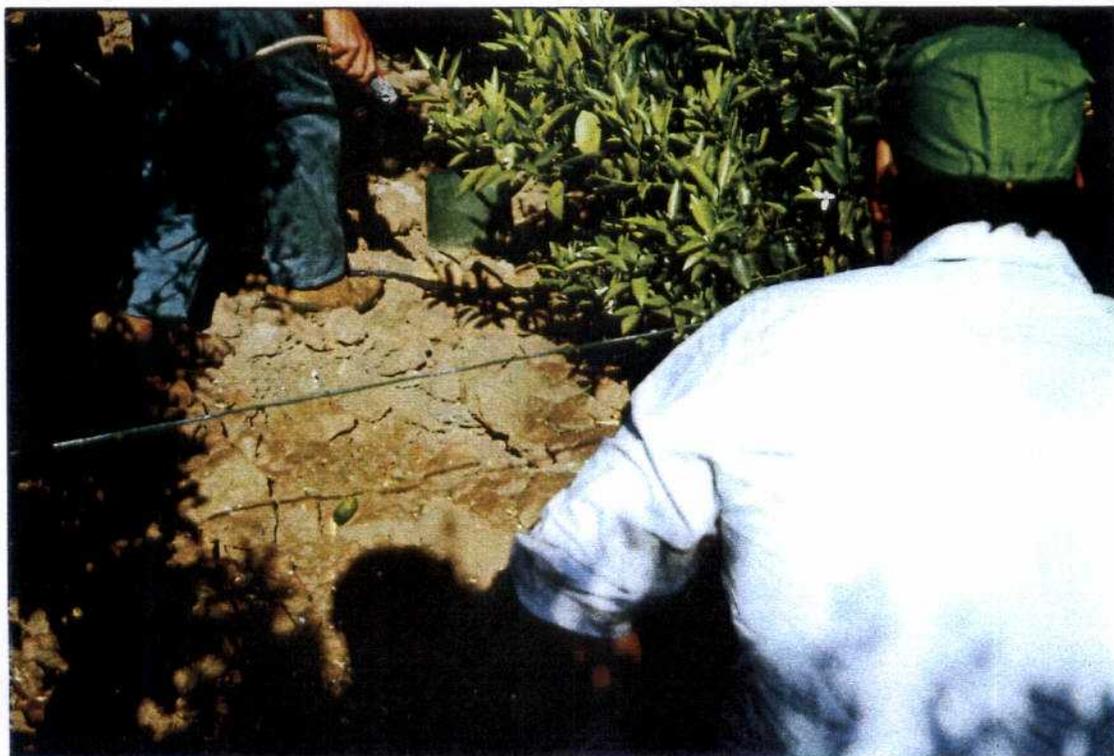


Figura 4.25. Aplicación de plaguicidas (Detalle).

4.5.2. Fertilizantes

Además, las prácticas agrícolas en la parcela, así como en el resto del terreno de cultivo, incluyeron también aplicación de fertilizantes en tres épocas del año: primeros de marzo y mediados de junio y agosto. Los compuestos aplicados fueron: Nitrosulfato Amónico 26%, Preparado de Turba, Sulfato de hierro, Estiércol y los abonos complejos 15-15-15 y 20-10-5-2 (N-P-K-Mg).

Las características de cada uno de los fertilizantes aplicados, así como su dosis y época de aplicación se describen a continuación.

Nitrosulfato amónico

Contiene 26% de nitrógeno total, del cual 19.5% se encuentra en forma de nitrógeno amoniacal, y el 6.5% restante en forma de nitrógeno nítrico; además contiene 37.5% de azufre.

Se presenta en forma sólida, granulada. Puede ser empleado en sementera, enterrándolo ligeramente, y en cobertera. En este caso, pasa a disposición de la planta con más lentitud que los nitratos y, en contrapartida, proporciona nitrógeno durante un espacio de tiempo más largo.

En el campo del que forma parte la parcela experimental, este fertilizante se aplica a primeros de marzo, en cantidades del orden de 80 Kg/hanegada (960 Kg/Ha).

Preparado de Turba

Se aplica a mediados de junio junto con estiércol, en cantidades del orden de 100 Kg/hanegada (1200 Kg/Ha).



Figura 4.26. Aspecto de la parcela experimental tras la aplicación de plaguicidas.

Sulfato de hierro

Composición: hierro procedente de sulfato ferroso, 18.5%; agua 5.9%. Se trata del conocido Vitriolo o Caparrosa verde ($\text{SO}_4\text{Fe}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$); su solubilidad a 20°C es de 450 g/l y su pH en disolución al 10% es de 2.8. Producto indicado en el control preventivo de carencias férricas por adición al suelo. Se aconseja aplicar en las labores finales del invierno o en las de presiembra o pretrasplante, si es posible, a la vez que un abonado orgánico.

Se aplica a mediados de junio junto con estiércol y turba, en cantidades del orden de 50 Kg/hanegada (600 Kg/Ha).

Complejo 15-15-15

Nitrógeno 15% + Fósforo 15% + Potasio 15%

Equilibrio 1-1-1. Fertilizante adecuado como abono de fondo en suelos con riqueza nutricional equilibrada. Está indicado en todo tipo de cultivo, en especial extensivos, fruticultura y horticultura.

Fórmula base I. (Granulado): potasio procedente de cloruro, adecuado en suelos no salinos.

Fórmula base II. (Granulado): potasio procedente de sulfato. Indicado en todo tipo de suelos, incluso salinos y básicos, en los carentes de azufre y en los destinados a cultivos que lo consumen. Desbloquea el calcio.

Se aplica a mediados de agosto en cantidades del orden de 50 Kg/hanegada (600 Kg/Ha).

Complejo 20-10-5

Equilibrio 1-0.5-0.25. Composición N amoniacal 14.8%; N nítrico 5.2%; fósforo 10%; potasio (de nitrato) 5%; magnesio 1.66%. pH ácido.

Formulación recomendada como complemento de la fertilización de fondo cuando haya que potenciar el crecimiento vegetativo y favorecer simultáneamente la floración. Recomendable en citricultura, fruticultura y horticultura. Puede ser aplicada en fertirrigación.

4.5.3 Riegos

El último punto referido a las prácticas agrícolas lo constituye el programa de riegos, el cual se ha realizado, en general, de acuerdo a los efectuados en el resto del campo, y según la práctica normal en la zona de riego a manta (inundación), llevándose a cabo desde marzo hasta octubre, con una frecuencia media de 18 a 21 días en Junio, Julio y Agosto, alargando dicho periodo en el resto de los meses.

Además, y esporádicamente, se ha realizado un riego en la parcela mediante una moto-bomba con un volumen de agua de unos 3 m³ (7 junio y 10 julio de 1991).

Por otra parte, se han recogido datos de climatología en la zona de la parcela, obteniéndose las mediciones correspondientes a lluvias y temperaturas máxima y mínima durante todo el año 1991. Estos datos se muestran en la Figura 4.27.

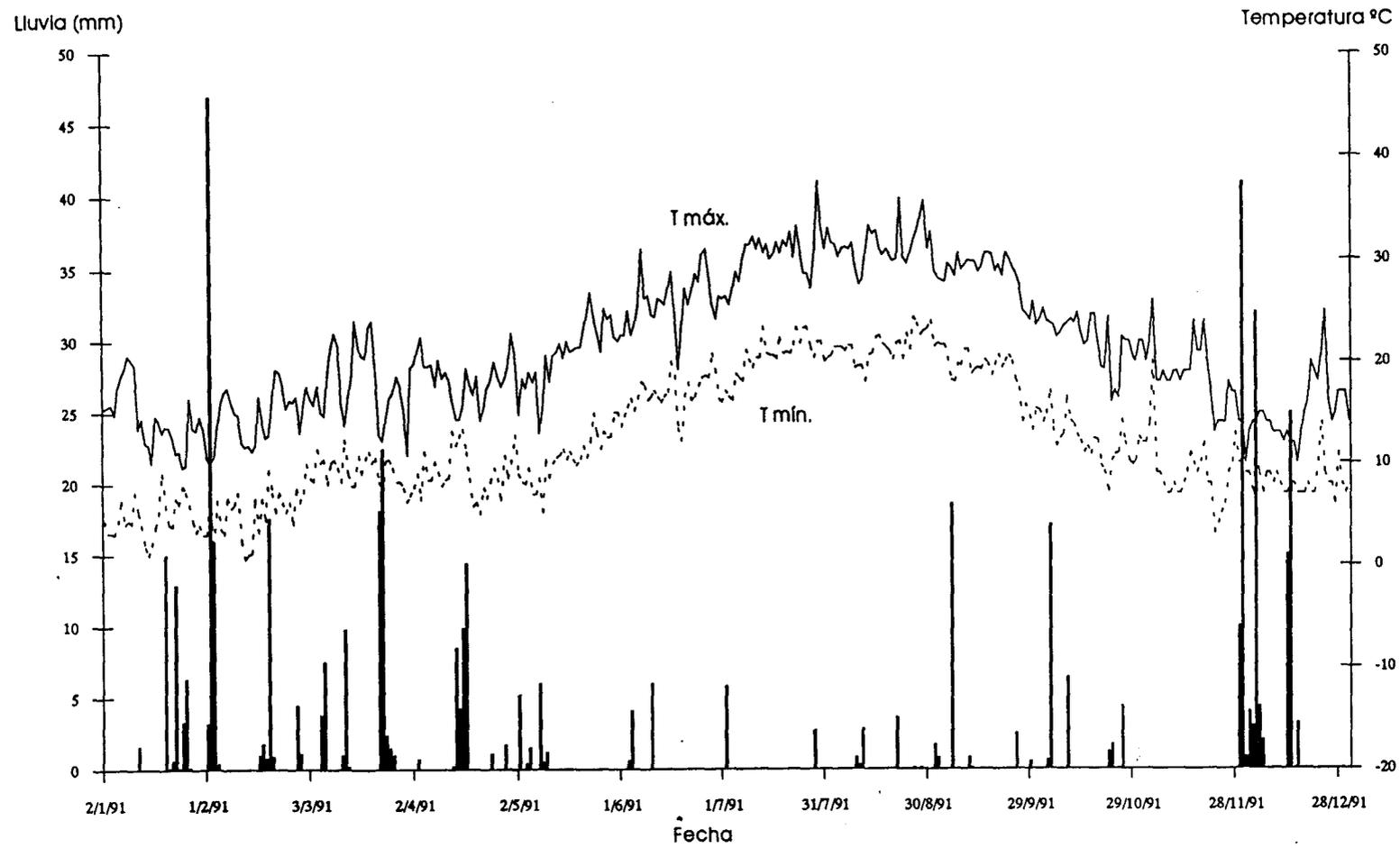


Figura 4.27 Datos climatológicos de la zona de la parcela

4.6. REDES DE CONTROL Y CAMPAÑAS DE MUESTREO

Con objeto de llevar a cabo un control de las características físico-químicas del agua subterránea así como del nivel piezométrico del acuífero en el entorno de la parcela se ha establecido una red de control que consta de 19 puntos acuíferos, de los cuales 13 son pozos excavados, 3 sondeos y los restantes puntos son un pozo-sondeo y un pozo con dos galerías. De estos puntos acuíferos 9 se destinan al riego, 2 se destinan al abastecimiento urbano, uno al industrial y 7 tienen un uso doméstico muy limitado o no se utilizan.

Las características constructivas de los puntos controlados se resumen en la Tabla 4.8.

Todos estos puntos captan el acuífero miocuaternario de la Plana de Castellón a diversas profundidades, aunque la mayoría de las captaciones sólo alcanzan los niveles acuíferos más superficiales.

En el mapa de la Figura 4.28 se presenta la ubicación de las captaciones controladas.

Redes de control

A partir de los puntos acuíferos inventariados se ha establecido una red general que ha sido subdividida en otras tres redes en función de la periodicidad del control y de la proximidad a la parcela experimental. Estas son:

- Red trimestral o zona lejana (R3). Es una red definida con un radio de 5 Km. alrededor de la parcela. En ella están incluidos 17 puntos de agua que se han controlado con carácter trimestral, tomándose muestras de agua y medida del nivel piezométrico.

- Red semestral o zona intermedia (R2). Está formada por cinco puntos de control, en los cuales se han recogido muestras de agua subterránea y se ha tomado medida del nivel

piezométrico cada seis meses. Los puntos que pertenecen a esta red son el 3025 - 20006, 20039, 20065, 30005 y 30015.

- Red mensual o zona próxima (R1). Consta de dos puntos acuíferos, el 3025 - 30005 y 30015, en los cuales se han tomado muestras de agua y se ha medido el nivel piezométrico con periodicidad mensual.

En las muestras de agua que se recogieron a nivel semestral y mensual se analizaron compuestos inorgánicos, metales pesados y plaguicidas, mientras que en las trimestrales sólo se analizaron los compuestos inorgánicos.

La red de control mensual y trimestral nos permite determinar las variaciones estacionales de los diversos parámetros físico-químicos analizados en el agua subterránea durante el año de control prefijado en el entorno más próximo a la parcela.

La red de control semestral tiene como objetivo conocer las variaciones espaciales de las características del agua en el sector del acuífero de Castellón, donde queda delimitada la parcela.

Asimismo, se estableció una red de piezometría (P) que está definida por los mismos puntos acuíferos incluidos en cada una de las redes de muestreo.

En la Tabla 4.9 se especifican los puntos acuíferos incluidos en cada una de las redes de control establecidas.

Tabla 4.8. Características constructivas de los puntos de muestreo

Nº I.T.G.E.	COORDENADAS	COTA (m)	NATURALEZA	DIAMETRO (m)	PROFUNDIDAD (m)	CAUDAL (l/s)	USO
3025 20006	x:908.125 y:602.425	47.38	pozo	3.1 * 1.88	54.40	58	Abt. Indust.
3025 20010	x:907.525 y:601.700	42	pozo	3.5 * 2.5	62.70	58	Agrícola
3025 20011	x:909.500 y:599.825	30	pozo	2 * 3	28.75	66	Agrícola
3025 20015	x:910.600 y:599.700	21	pozo	2.2	26.10	60	Agrícola
3025 20022	x:911.925 y:598.300	13.56	pozo	3 * 2	16.80	66	Agrícola
3025 20031	x:907.900 y:602.675	50	pozo-galeria	2.05 * 1,8	60.00	58	Agrícola
3025 20039	x:906.200 y:605.100	79	pozo-sondeo	0-75 m 2*1.5 75-87 m 0.25	87.00	75	Urbano
3025 20048	x:912.125 y:661.250	10.43	pozo	0.9	9.60		
3025 20065	x:911.600 y:599.600	14.08	pozo	3 * 2	17.00	83	Agrícola
3025 20066	x:908.800 y:600.050	33	sondeo	0.6	110	85	Agrícola
3025 20068	x:910.800 y:597.250	14	pozo	1	20.00		
3025 20069	x:909.150 y:597.200	14	pozo	0.8	10.00		
3025 30002	x:913.200 y:597.800	8.19	pozo	1.5 * 3	12.72	83	Agrícola
3025 30005	x:913.125 y:599.825	6	pozo	1 * 1.5	10.50	67	Agrícola
3025 30009	x:914.200 y:647.000	1.65	pozo-sondeo	0,6	38.40	30	Abt. Indust.
3025 30015	x:913.550 y:600150	4	pozo	2.5 * 3	10.00	25	Urbano
3025 30016	x:913.250 y:604.150	12	sondeo	0,6	25.00		
3025 60034	x:910.500 y:594.100	4	pozo	0.5 * 0.7	15.00		
3025 60035	x:910.900 y:596.050	10	pozo	2 * 1	10.00		

Tabla 4.9. Redes de control

Nº INVENTARIO	RED CONTROL	PIEZOMETRIA (MES)	MUESTREO (MES)	ANALISIS
3025 20006	P R3 R2	1, 3, 9, 12	R2 2, 9 R3 3, 6, 9, 12	I, M, P I
3025 20010	R3		R3 3, 6, 9, 12	I
3025 20011	P R3	3, 6, 9, 11, 12	R3 3, 6, 9, 12	I
3025 20015	P R3	3	R3 3, 6, 9, 12	I
3025 20022	P R3	3, 6, 9, 11, 12	R3 3, 6, 9, 12	I
3025 20031	R3		R3 3, 6, 9, 12	I
3025 20039	P R3 R2	1, 3, 9, 12	R3 3, 6, 9, 12	I
3025 20048	P	3, 6, 9, 11, 12		P
3025 20065	P R3 R2	1, 3, 6, 9, 11, 12	R2 2, 9 R3 3, 6, 9, 12	I, M, P I
3025 20066	P R3	3, 6, 9, 11, 12	R3 3, 6, 9, 12	I
3025 20068	P R3	3, 6, 9, 12	R3 3, 6, 9, 12	I
3025 20069	P R3	3	R3 3	I
3025 30002	P R3	3, 6, 9, 11, 12	R3 3, 6, 9, 12	I
3025 30005	P R3 R2 R1	1, 3, 9, 11, 12	R1 1, 2, 3, 4, 9, 11, 12 R2 2, 9 R3 3, 6, 9, 12	I, M, P I, M, P I
3025 30009	P R3	3, 6, 9, 11, 12	R3 3, 6, 9, 12	I
3025 30015	P R3 R2 R1	1, 3, 4, 6, 7, 9, 11, 12	R1 1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 12 R2 2, 9 R3 3, 6, 9, 12	I, M, P I, M, P I
3025 30016	P	3		P
3025 60034	P R3	3, 6, 9, 12	R3 3, 6, 9, 12	I
3025 60035	P R3	3, 6, 9, 12	R3 3, 6, 9, 12	I

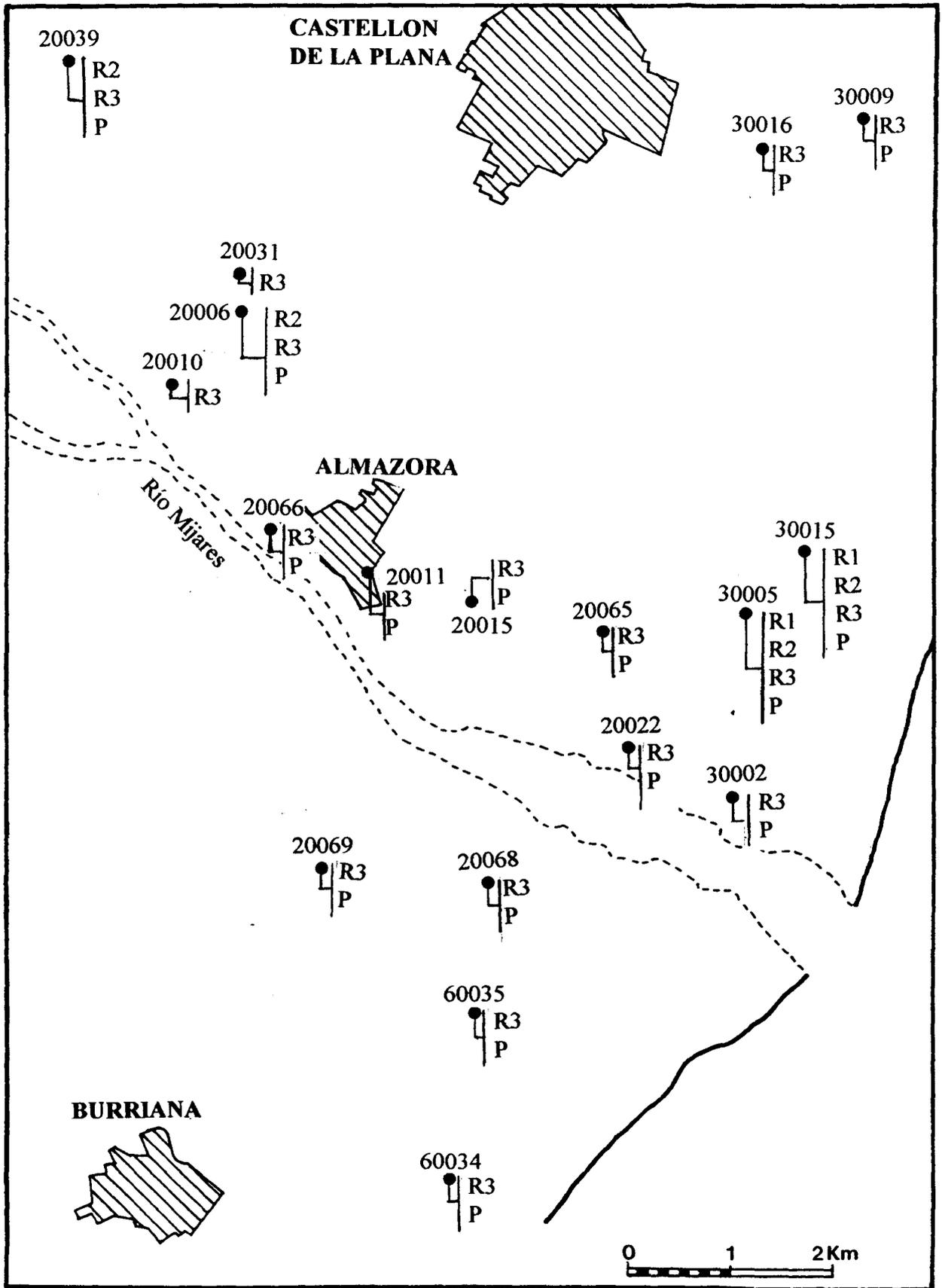


Figura 4.28 . Redes de control



Figura 4.29. Puntos de control de calidad y piezometría
3025.30005 (superior) y 3025.30015 (inferior)

5. RESULTADOS OBTENIDOS

5.1. ZONA SATURADA

5.1.1. Inorgánicos

El estudio de las características físico-químicas del agua subterránea en el sector se ha realizado en base a cuatro campañas de muestreo llevadas a cabo en los puntos acuíferos establecidos en la red trimestral. Estas campañas corresponden a los meses de Marzo, Junio, Septiembre y Diciembre de 1991.

En las Tablas 5.1-5.4 se resumen los resultados de los análisis físico-químicos realizados. Estos análisis incluyen la determinación de los iones bicarbonato, sulfato, cloruro, nitrato, calcio, magnesio, sodio y potasio, así como la determinación del pH y la conductividad.

Este estudio hidroquímico tiene por objeto conocer el estado actual de las características físico-químicas del agua subterránea, además de su evolución espacial y temporal.

El agua subterránea en el sector donde se ubica la parcela presenta, mayoritariamente, facies hidroquímica sulfatada-bicarbonatada cálcico-magnésica (Figura 5.1). Las concentraciones de ión sulfato están comprendidas entre 130 y 490 mg/l. Estas elevadas concentraciones tienen su justificación en los aportes desde los acuíferos de borde que alimentan a la Plana. El ión bicarbonato presenta valores comprendidos entre 170 mg/l y 379 mg/l, con valores medios del orden de 220 mg/l. Con respecto al ión cloruro hay que señalar su bajo contenido, ya que su concentración rara vez supera los 100 mg/l, siendo los valores más frecuentes los comprendidos entre 50 y 80 mg/l.

En cuanto al contenido de nitratos cabe destacar su relativamente baja concentración en comparación con las concentraciones que aparecen en otros sectores del acuífero de la Plana de Castellón, ya que en este área rara vez se

superan los 150 mg/l, siendo los valores más frecuentes los comprendidos entre 30 y 80 mg/l.

Estos bajos valores en ión nitrato se deben a que en este sector el riego de los cultivos se realiza fundamentalmente con agua superficial procedente del Río Mijares, la cual posee concentraciones de nitratos en torno a los 5 mg/l; ésto da lugar a que el retorno de riegos produzca un cierto efecto de dilución en el agua subterránea.

En áreas donde no se utiliza el agua superficial para riego o se emplea en menor medida se observa un mayor contenido en nitratos, como ocurre en el área delimitada por los puntos acuíferos 3025 - 20006, 20031 y 20039.

Con los datos obtenidos sobre el contenido en nitratos también se puede comprobar que la concentración de este ión disminuye en profundidad en el acuífero, ya que las captaciones que presentan mayores concentraciones son las que extraen agua de los niveles más superficiales del acuífero, como es el caso de los puntos 30005 y 30015, cuya profundidad es de 10 metros. A medida que se captan niveles más profundos la presencia de nitratos en el agua disminuye.

Los cationes mayoritarios presentan contenidos variables, siendo el ión calcio el que presenta mayores concentraciones, ya que se obtienen valores frecuentemente superiores a 100 mg/l. El contenido en magnesio está comprendido entre 25 y 65 mg/l. El potasio varía desde 20 hasta 1 mg/l, aunque la mayoría de los valores se encuentran dentro de un estrecho margen comprendido entre 1 y 2 mg/l. Por su parte, el contenido en sodio es bastante bajo, con concentraciones que casi nunca superan los 50 mg/l.

Tabla 5.1. Inorganicos en la zona saturada. Resultados analiticos. Marzo 1991.

N° ITGE	HCO3		CL		SO4		NO3		Ca		Mg		Na		K		pH	COND μS/cm
	mg/l	meq/l																
30002	342	5.61	71	2.00	196	4.08	73	1.18	107	5.34	34	2.80	51	2.22	8	0.20	7.2	1150
20022	305	5.00	57	1.61	325	6.77	88	1.42	133	6.64	48	3.95	46	2.00	2	0.05	7.2	1188
20011	207	3.39	50	1.41	196	4.08	21	0.34	98	4.89	26	2.14	34	1.48	3	0.08	7.3	786
20066	171	2.80	43	1.21	183	3.81	14	0.23	89	4.44	30	2.47	31	1.35	2	0.05	7.4	757
20015	207	3.39	163	4.60	188	3.91	34	0.55	105	5.24	33	2.71	38	1.65	7	0.18	7.3	874
20065	256	4.20	57	1.61	348	7.25	92	1.48	130	6.49	47	3.87	45	1.96	5	0.13	7.1	1150
30009	207	3.39	43	1.21	149	3.10	27	0.44	125	6.24	26	2.14	35	1.52	1	0.03	7.5	724
20006	208	3.41	43	1.21	155	3.23	249	4.02	111	5.54	30	2.47	25	1.09	1	0.03	7.2	700
20039	281	4.61	50	1.41	170	3.54	89	1.44	98	4.89	44	3.62	48	2.09	1	0.03	7.1	833
60035	183	3.00	64	1.80	415	8.64	146	2.35	200	9.98	64	5.26	46	2.00	2	0.05	7.3	1338
20068	195	3.20	85	2.40	498	10.37	144	2.32	222	11.08	63	5.18	54	2.35	9	0.23	7.5	1459
60034	220	3.61	57	1.61	306	6.37	27	0.44	172	8.58	29	2.38	33	1.44	21	0.54	7.6	1034
20069	195	3.20	64	1.80	348	7.25	105	1.69	173	8.63	55	4.52	45	1.96	2	0.05	7.3	1149
20031	186	3.05	108	3.05	252	5.25	260	4.19	130	6.49	49	4.03	89	3.87		0.00	7.2	1561
20010	210	3.44	45	1.27	175	3.64	26	0.42	100	4.99	23	1.89	55	2.39	2	0.05	7.2	787
30005	305	5.00	64	1.80	434	9.04	147	2.37	199	9.93	59	4.85	55	2.39	2	0.05	7.2	1392
30015	256	4.20	71	2.00	384	7.99	129	2.08	168	8.38	61	5.02	56	2.44	2	0.05	7	1288

Tabla 5.2. Inorganicos en la zona saturada. Resultados analiticos. Junio 1991.

Nº ITGE	HCO3		CL		SO4		NO3		Ca		Mg		Na		K		pH	COND µS/cm
	mg/l	meq/l																
30002	348	5.70	64	1.80	224	4.66	82	1.32	94	4.69	33	2.71	43	1.87	8	0.20	7.1	1273
20022	318	5.21	64	1.80	302	6.29	83	1.34	100	4.99	46	3.78	49	2.13	3	0.08	7.6	1368
20011	184	3.02	50	1.41	155	3.23	33	0.53	75	3.74	23	1.89	24	1.04	3	0.08	7.9	829
20066																		
20015																		
20065	266	4.36	57	1.61	393	8.18	99	1.60	112	5.59	46	3.78	51	2.22	7	0.18	7.6	1374
30009	150	2.46	87	2.45	124	2.58	36	0.58	80	3.99	23	1.89	49	2.13	10	0.26	7.7	852
20006	186	3.05	76	2.14	140	2.91	229	3.69	134	6.69	40	3.29	71	3.09	2	0.05	7.5	1366
20039	102	1.67	62	1.75	130	2.71	91	1.47	95	4.74	25	2.06	49	2.13	4	0.10	7.7	1034
60035	287	4.70	85	2.40	442	9.20	160	2.58	169	8.43	62	5.10	43	1.87	3	0.08	7.6	1643
20068	328	5.38	85	2.40	486	10.12	158	2.55	141	7.04	63	5.18	61	2.65	8	0.20	7.4	1761
60034	267	4.38	50	1.41	210	4.37	29	0.47	102	5.09	24	1.97	24	1.04	19	0.49	7.8	1090
20069																		
20031	225	3.69	71	2.00	304	6.33	247	3.98	154	7.68	50	4.11	75	3.26	2	0.05	7.2	1350
20010	195	3.20	42	1.18	155	3.23	52	0.84	110	5.49	25	2.06	24	1.04	2	0.05	7.3	725
30005																		
30015	272	4.46	71	2.00	369	7.68	121	1.95	122	6.09	48	3.95	53	2.31	2	0.05	7.2	1450

Tabla 5.3. Inorganicos en la zona saturada. Resultados analiticos. Septiembre 1991.

N° ITGE	HCO3		CL		SO4		NO3		Ca		Mg		Na		K		pH	COND μS/cm
	mg/l	meq/l																
30002	328	5.38	64	1.80	186	3.87	59	0.95	173	8.63	47	3.87	48	2.09	8	0.20	7	1195
20022	318	5.21	64	1.80	251	5.23	81	1.31	175	8.73	47	3.87	55	2.39	3	0.08	7	1311
20011	184	3.02	71	2.00	153	3.19	69	1.11	111	5.54	27	2.22	47	2.04	3	0.08	7.7	924
20066																		
20015																		
20065	256	4.20	57	1.61	273	5.68	69	1.11	158	7.88	42	3.45	47	2.04	12	0.31	7.1	1239
30009																		
20006	254	4.16	71	2.00	210	4.37	238	3.84	159	7.93	43	3.54	58	2.52	2	0.05	6.9	1129
20039	242	3.97	50	1.41	176	3.66	69	1.11	113	5.64	36	2.96	44	1.91	1	0.03	7	828
60035	266	4.36	71	2.00	412	8.58	147	2.37	195	9.73	63	5.18	55	2.39	2	0.05	7.1	1575
20068	359	5.88	85	2.40	466	9.70	165	2.66	183	9.13	67	5.51	59	2.57	6	0.15	6.8	1763
60034	277	4.54	57	1.61	233	4.85	32	0.52	169	8.43	26	2.14	36	1.57	21	0.54	7.6	1106
20069																		
20031	277	4.54	71	2.00	244	5.08	252	4.06	106	5.29	55	4.52	85	3.70	2	0.05	7.1	1488
20010	205	3.36	57	1.61	167	3.48	56	0.90	109	5.44	25	2.06	41	1.78	2	0.05	7.4	872
30005	328	5.38	64	1.80	355	7.39	133	2.15	215	10.73	56	4.61	57	2.48	2	0.05	6.9	1536
30015	287	4.70	64	1.80	305	6.35	113	1.82	191	9.53	48	3.95	52	2.26	2	0.05	7	1385

Tabla 5.4. Inorganicos en la zona saturada. Resultados analiticos. Diciembre 1991.

Nº ITGE	HCO3		CL		SO4		NO3		Ca		Mg		Na		K		pH	COND µS/cm
	mg/l	meq/l																
30002	254	4.16	48	1.35	195	4.06	65	1.05	172	8.58	34	2.80	36	1.57	8	0.20	6.9	1021
20022	374	6.13	62	1.75	371	7.72	85	1.37	191	9.53	47	3.87	44	1.91	3	0.08	7.1	1153
20011	254	4.16	55	1.55	178	3.71	43	0.69	130	6.49	27	2.22	30	1.31	2	0.05	7.1	777
20066	133	2.18	48	1.35	178	3.71	16	0.26	124	6.19	27	2.22	30	1.31	2	0.05	7.3	774
20015																		
20065	220	3.61	48	1.35	284	5.91	102	1.65	198	9.88	39	3.21	40	1.74	5	0.13	7.4	1196
30009																		
20006																		
20039	217	3.56	50	1.41	182	3.79	71	1.15	126	6.29	36	2.96	49	2.13	2	0.05	7.7	829
60035	230	3.77	64	1.80	381	7.93	208	3.36	192	9.58	56	4.61	36	1.57	3	0.08	7.5	1661
20068	314	5.15	89	2.51	456	9.49	152	2.45	255	12.72	68	5.59	55	2.39	2	0.05	7.3	1549
60034	266	4.36	55	1.55	242	5.04	32	0.52	178	8.88	28	2.30	46	2.00	22	0.56	7.4	994
20069																		
20031	242	3.97	67	1.89	256	5.33	249	4.02	175	8.73	56	4.61		3.57	2	0.05	7.7	1413
20010													82					
30005	338	5.54	60	1.69	342	7.12	125	2.02	194	9.68	49	4.03		2.00	3	0.08	7.4	1365
30015	280	4.59	64	1.80	315	6.56	109	1.76	194	9.68	50	4.11	46	1.91	3	0.08	8	1248

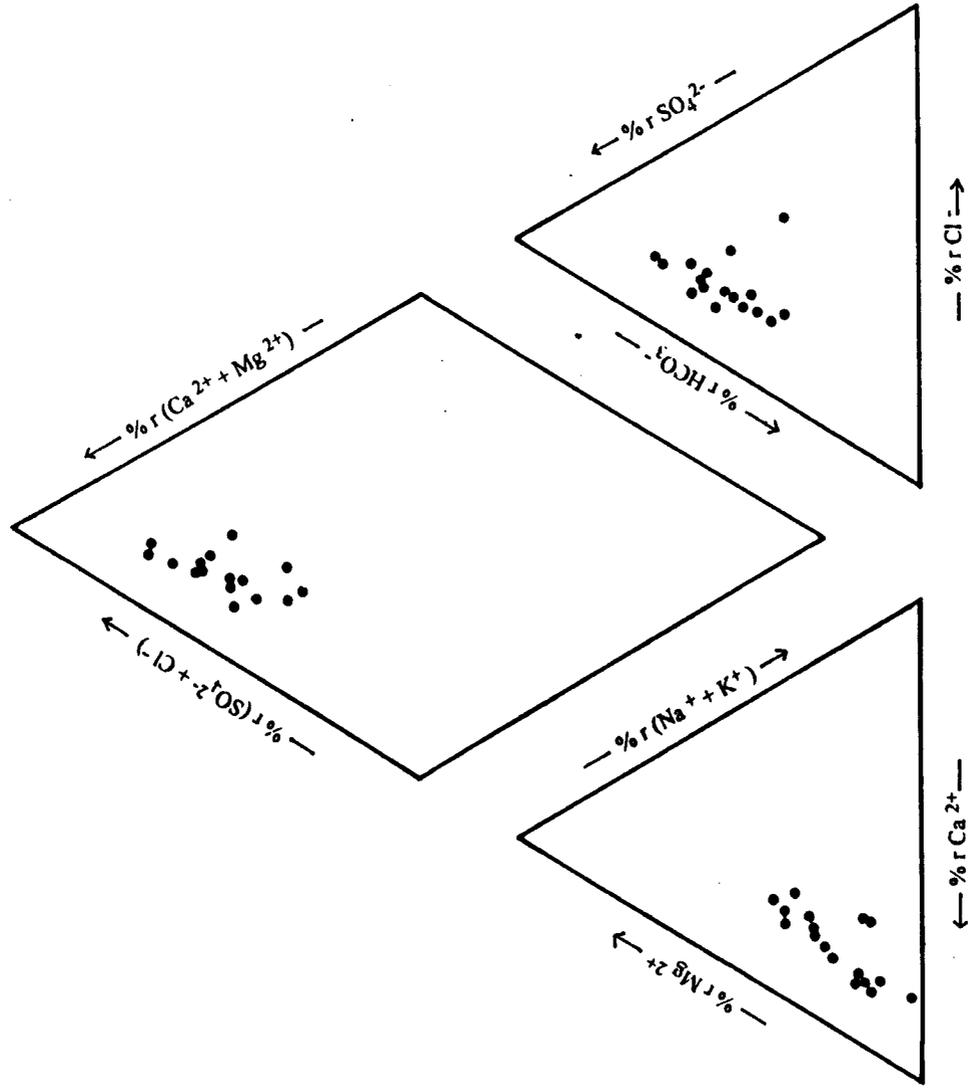


Figura 5.1. Diagrama de Piper

Variaciones espaciales

La distribución espacial de los parámetros físico - químicos básicos se resume en mapas de isocontenidos correspondientes a las campañas de Marzo y Septiembre de 1991.

La distribución espacial de la conductividad para la campaña de Marzo se presenta en la Figura 5.2. Los valores máximos, superiores a 1200 $\mu\text{s/cm}$, se obtienen en la franja costera y, a medida que nos alejamos de este sector hacia el interior, la conductividad disminuye hasta valores en torno a 700 $\mu\text{s/cm}$, en puntos situados en las proximidades de Almazora.

Distribución análoga se observa en Septiembre, aunque los valores medidos han aumentado; así, en la costa se detectan valores superiores a 1.500 $\mu\text{s/cm}$ en determinados puntos y en las cercanías de la población de Almazora estos valores varían alrededor de 900 $\mu\text{s/cm}$.

En la Figura 5.3 se representa el mapa de isocontenido en ión nitrato para las dos campañas estudiadas. Se comprueba que la distribución espacial es similar para los dos meses; las concentraciones mínimas se dan a lo largo del cauce del río Mijares, aumentando progresivamente tanto hacia el norte como hacia el sur. Se puede apreciar también que en la mayoría de puntos el contenido en este ión es mayor en el mes de Septiembre, de modo que los valores mínimos varían entre 55 y 70 mg/l, mientras que en el mes de Marzo oscilan desde 14 hasta 35 mg/l.

Asimismo, se han representado los mapas de isocontenido en sulfato (Figura 5.4). Se aprecia que la distribución espacial es bastante similar para ambas campañas de muestreo con valores más elevados hacia la franja costera. Las concentraciones mínimas se encuentran en puntos cercanos al cauce del río Mijares, en torno a 180 mg/l en marzo y de 150 mg/l en septiembre, mientras que los contenidos más altos se

alcanzan en la zona costera con un valor máximo de 498 mg/l en el mes de Marzo.

Evolución temporal

Para estudiar la evolución en el tiempo a nivel hiperanual de las características físico-químicas del agua subterránea en el entorno de la parcela, se ha recogido información de tres puntos acuíferos pertenecientes a la red de control de calidad del I.T.G.E., de los cuales se poseen datos sobre la composición química del agua para un periodo comprendido entre 1976 y 1987. Los puntos estudiados son 20006 y 20039, que también pertenecen a la red de control que se ha establecido para este estudio.

En la Figura 5.5 se representa la evolución temporal del contenido del ión nitrato, cloruro y conductividad para estos tres puntos acuíferos. Se ha estudiado la variación de estos parámetros por ser indicadores de procesos contaminantes, como son la intrusión marina y la contaminación por actividades agrícolas debida al uso de fertilizantes.

En el gráfico se comprueba que la presencia del ión nitrato en el agua subterránea aumenta de forma progresiva a lo largo de todo el periodo controlado. Este incremento es atribuido, fundamentalmente, al uso de abonos nitrogenados en cantidades excesivas que produce un aporte continuo de nitratos al agua del acuífero ya que es un ión de alta solubilidad y movilidad.

La concentración de cloruros se presenta bastante constante a lo largo del periodo estudiado y solamente en los últimos años se aprecia un ligero ascenso. Esta constancia en su valor indica que en este sector no se ha producido intrusión marina a pesar de su proximidad en la costa. Hay que tener en cuenta que en este área se riega casi exclusivamente con aguas superficiales por lo que la extracción de agua subterránea es muy limitada.

Por otra parte, la evolución de estos mismos parámetros a escala estacional se puede ver en la figura 5.6, que recoge los resultados obtenidos en los puntos 3025 - 30005 y 30015, correspondientes a la red mensual (tabla 5.5)

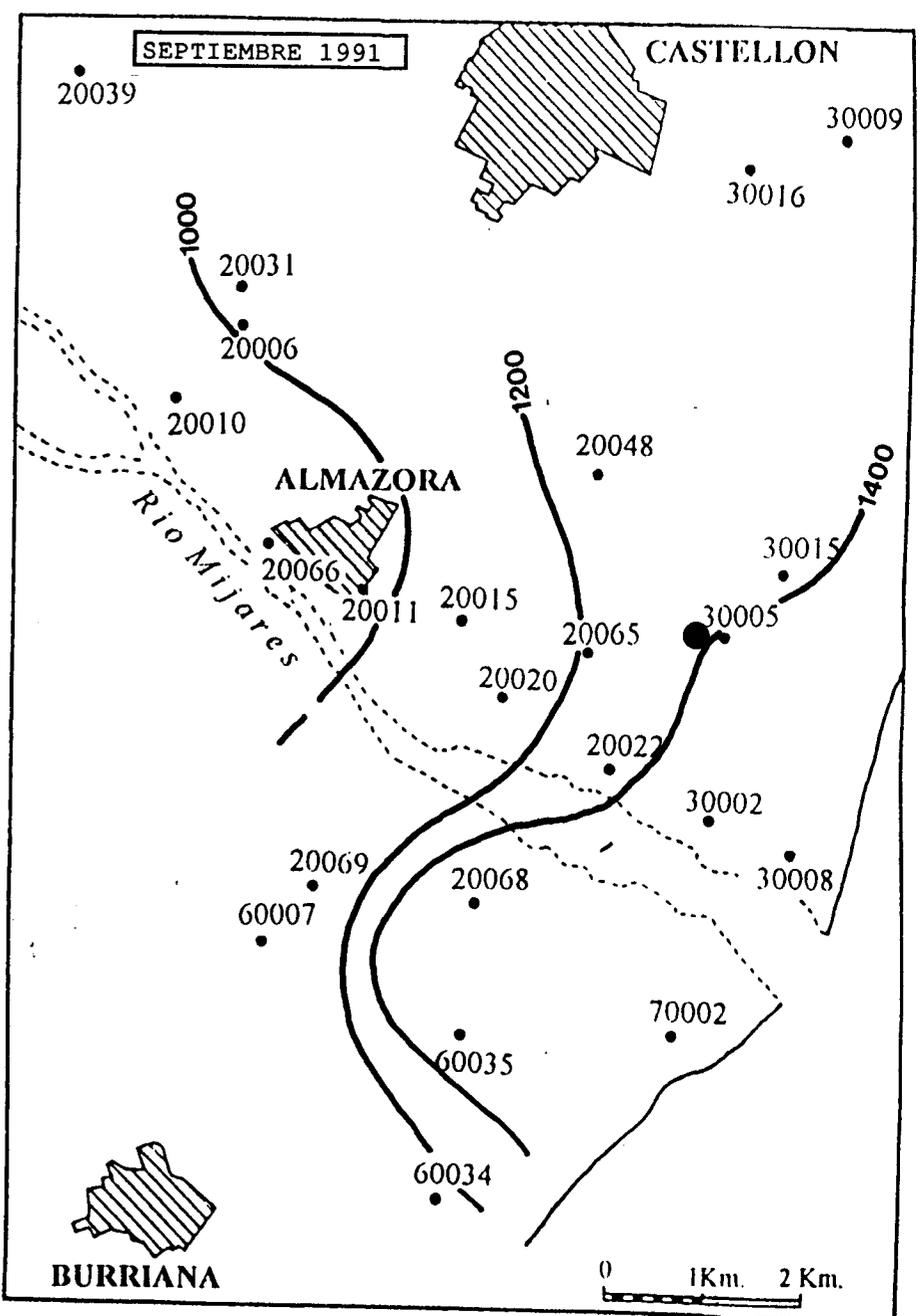
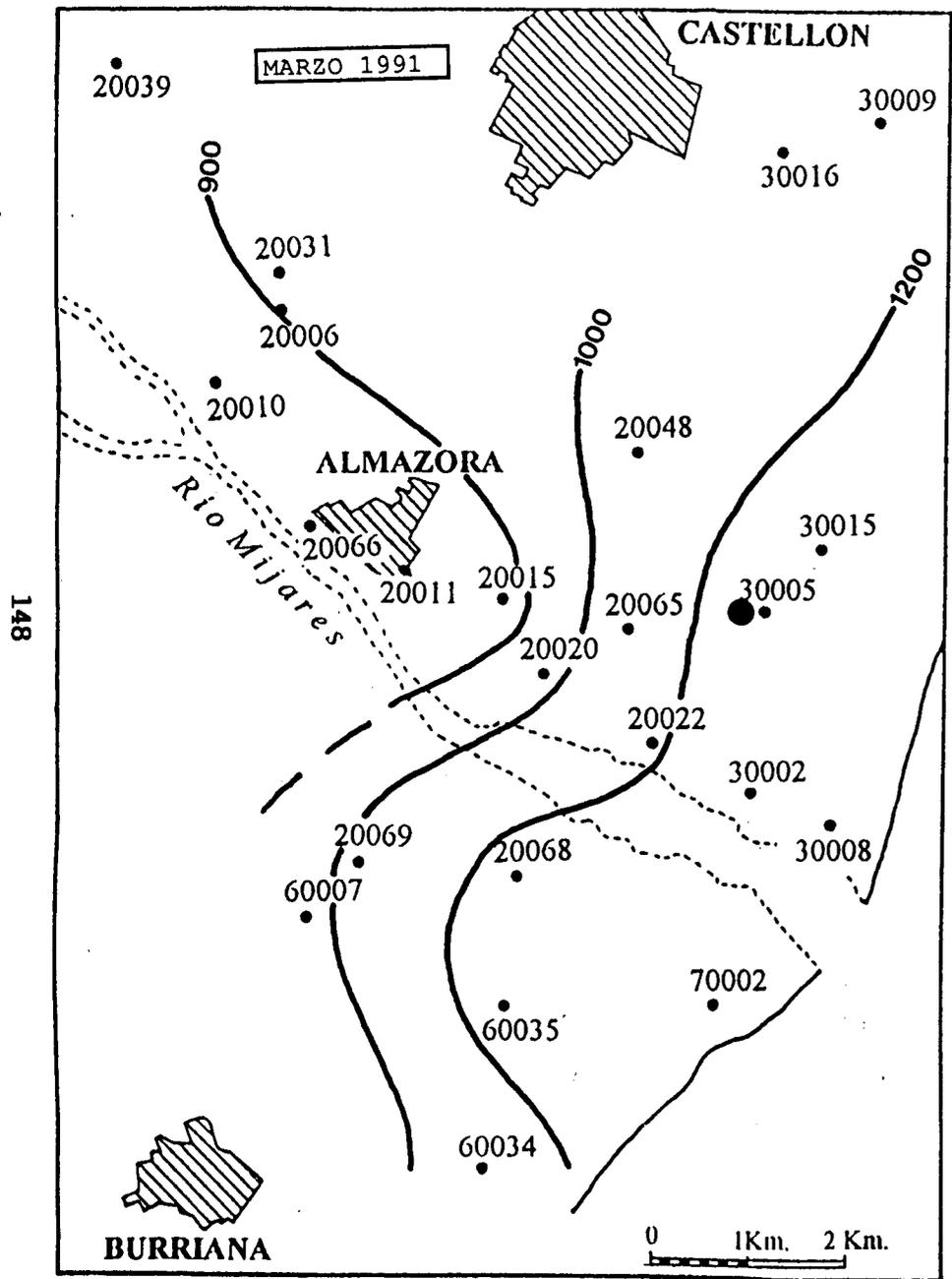


Figura 5.2. Mapas de isoconductividad. Marzo y Septiembre 1991

148

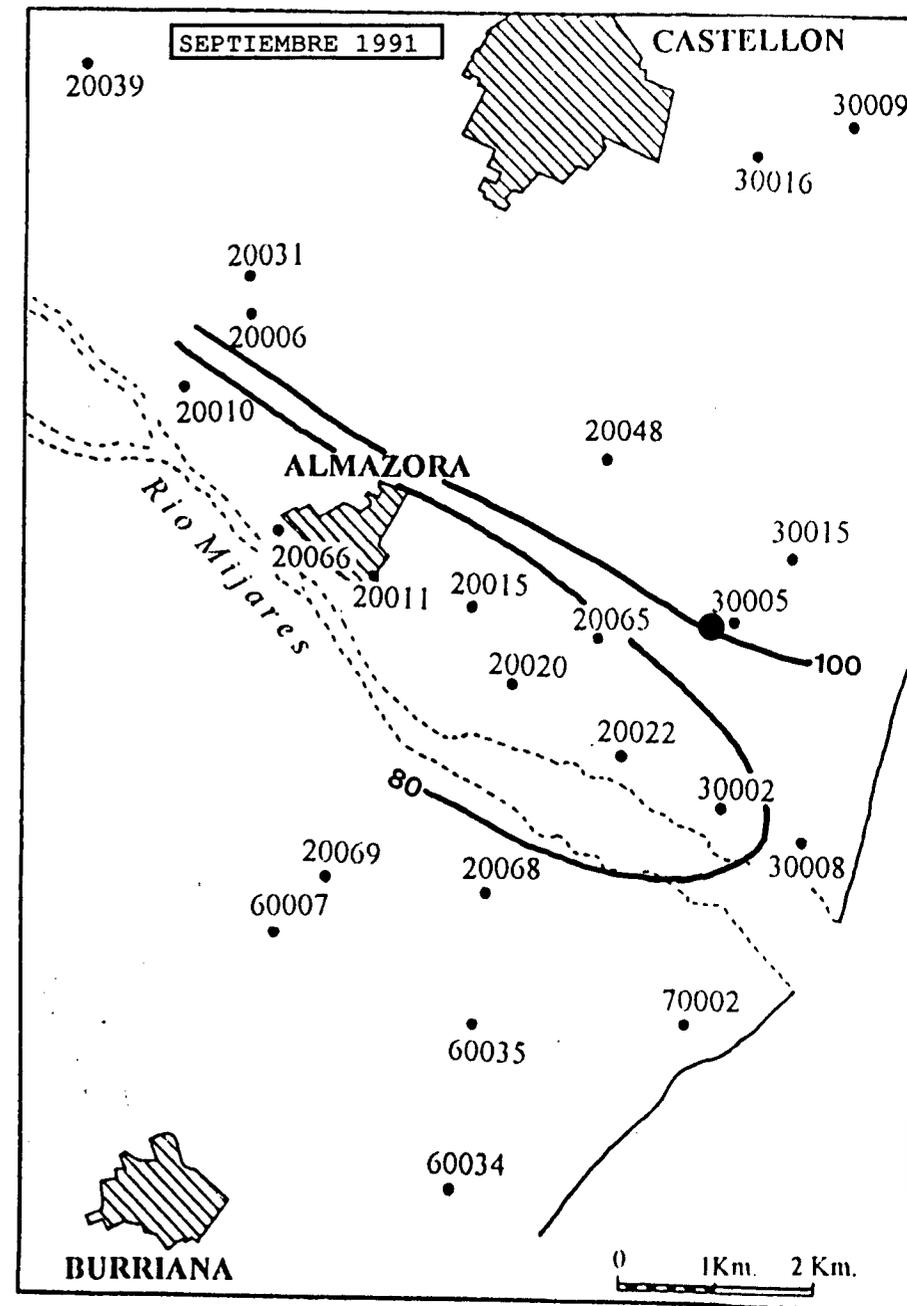
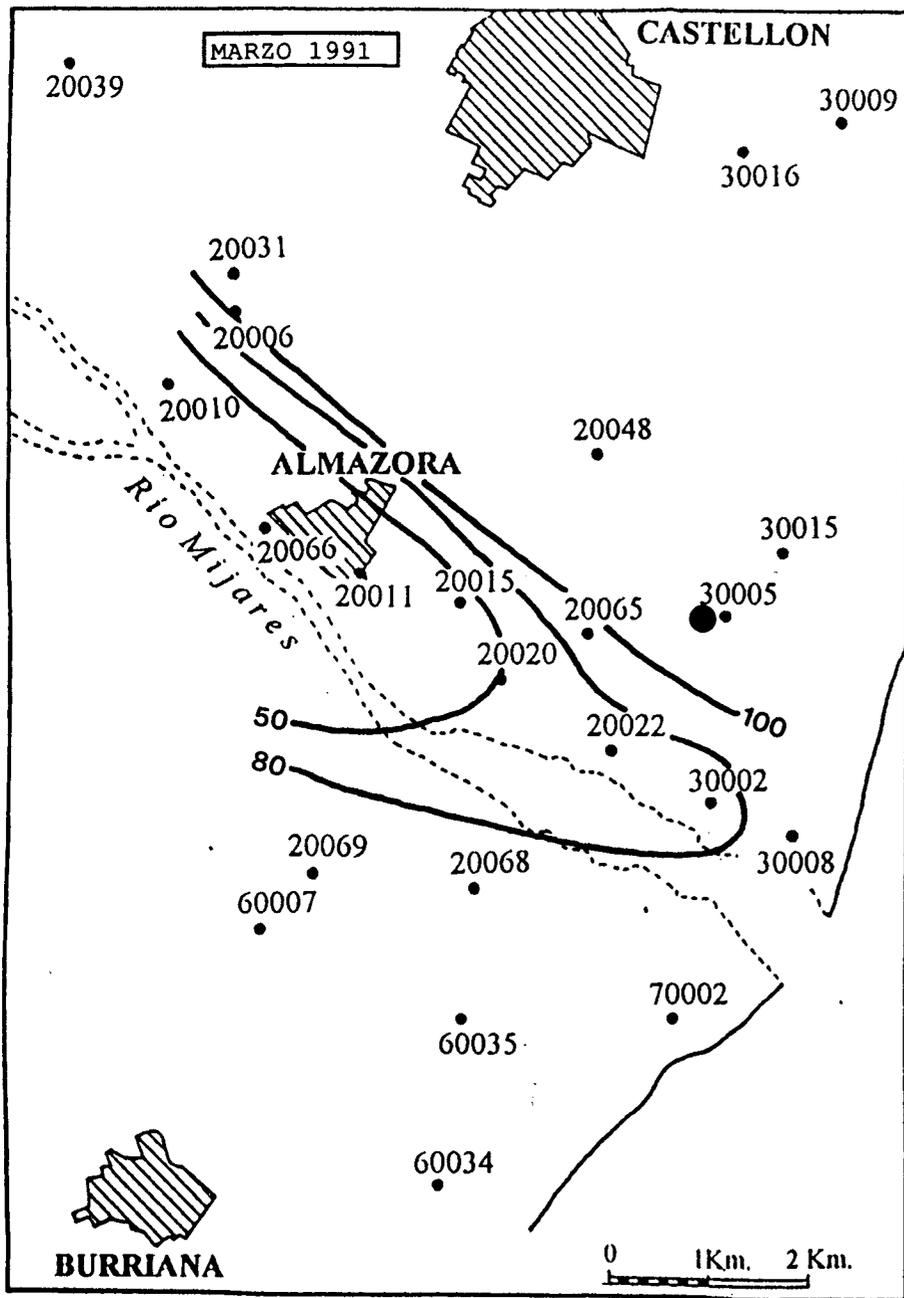


Figura 5.3. Mapas de isolíneas de nitratos. Marzo y Septiembre de 1991

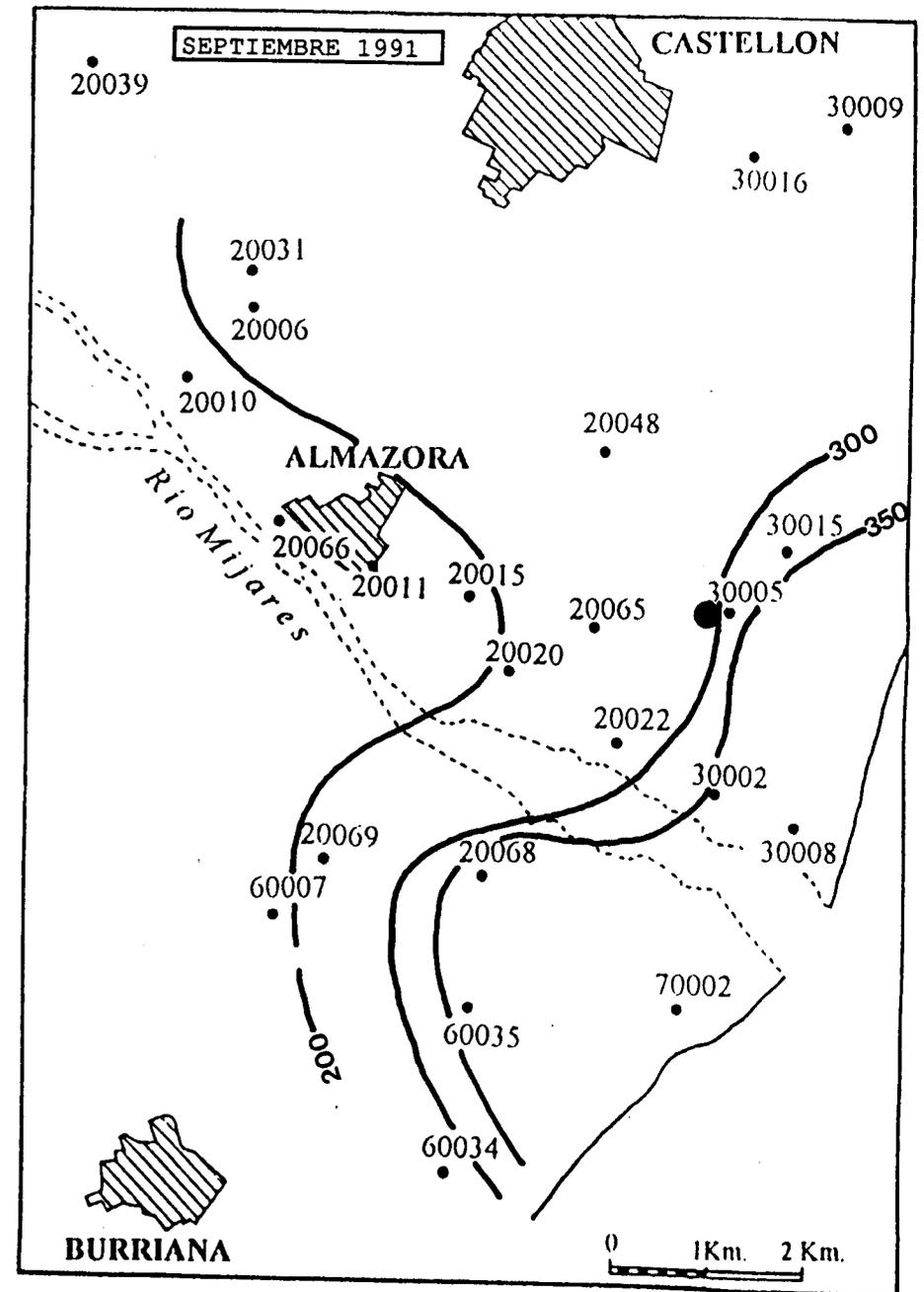
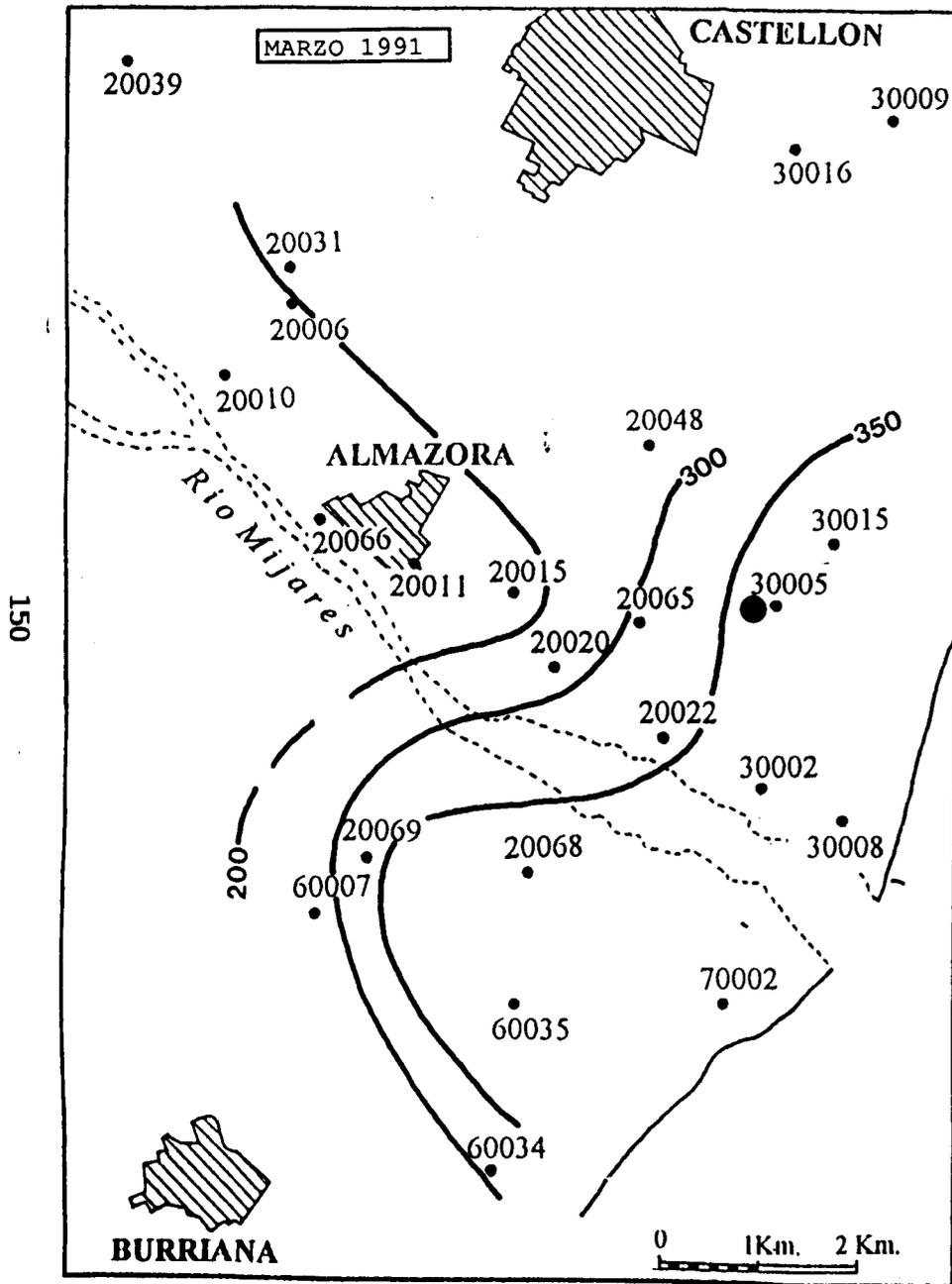
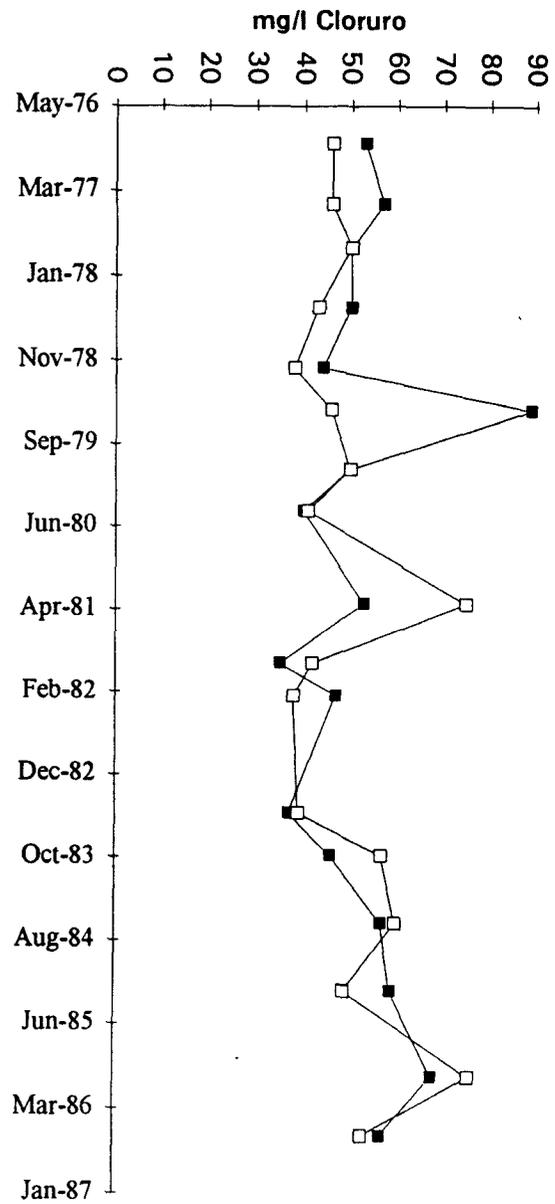
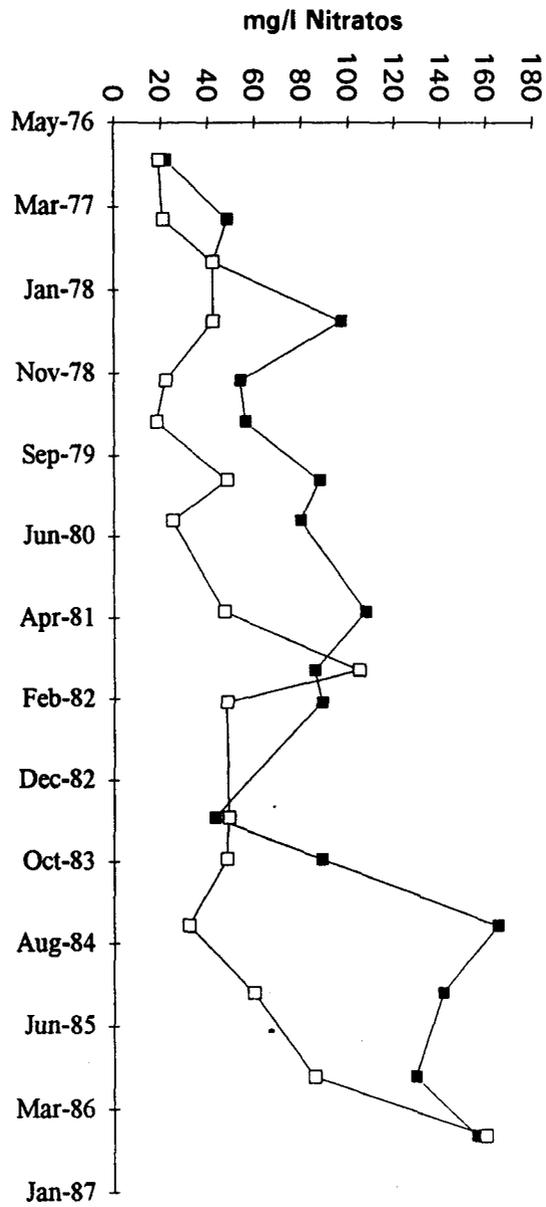
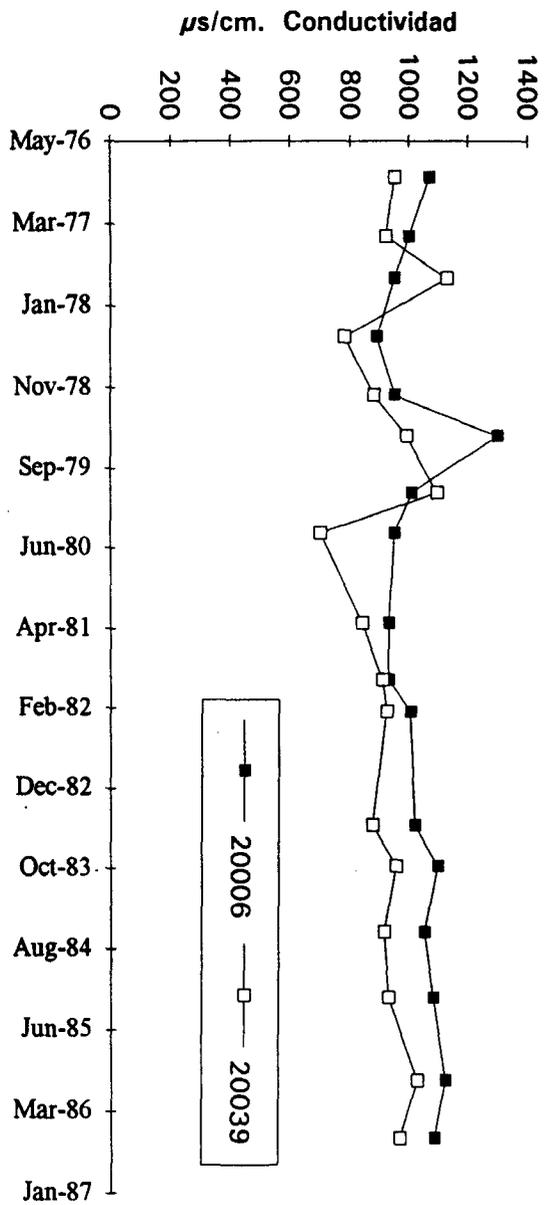


Figura 5.4. Mapas de isolíneas de sulfatos. Marzo y Septiembre de 1991

Figura 5.5. Evolución temporal de cloruro, nitrato y conductividad (puntos 3025-20006 y 20039)



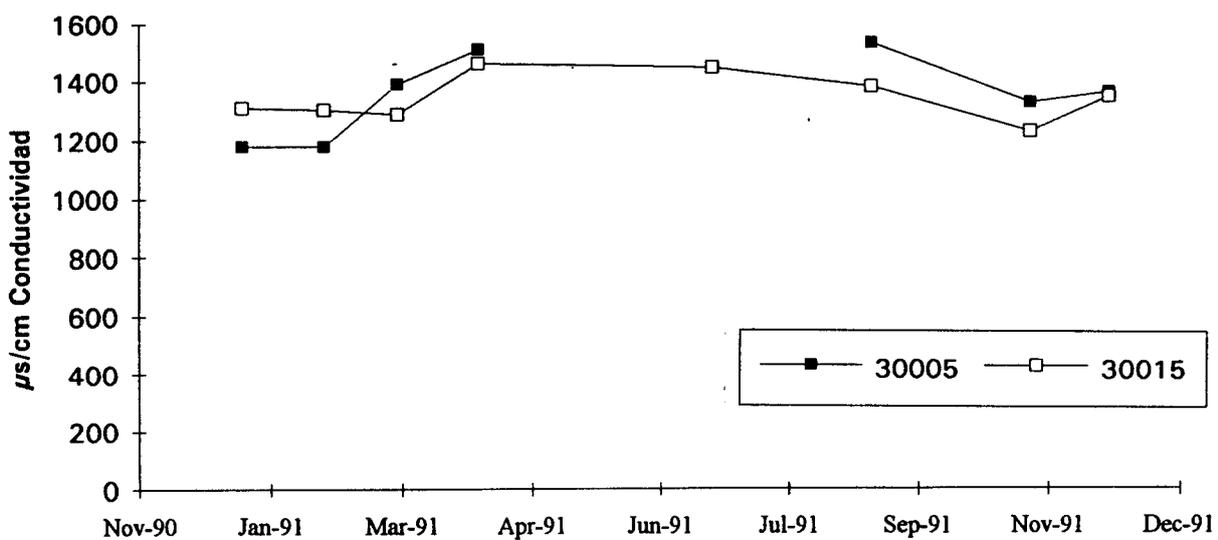
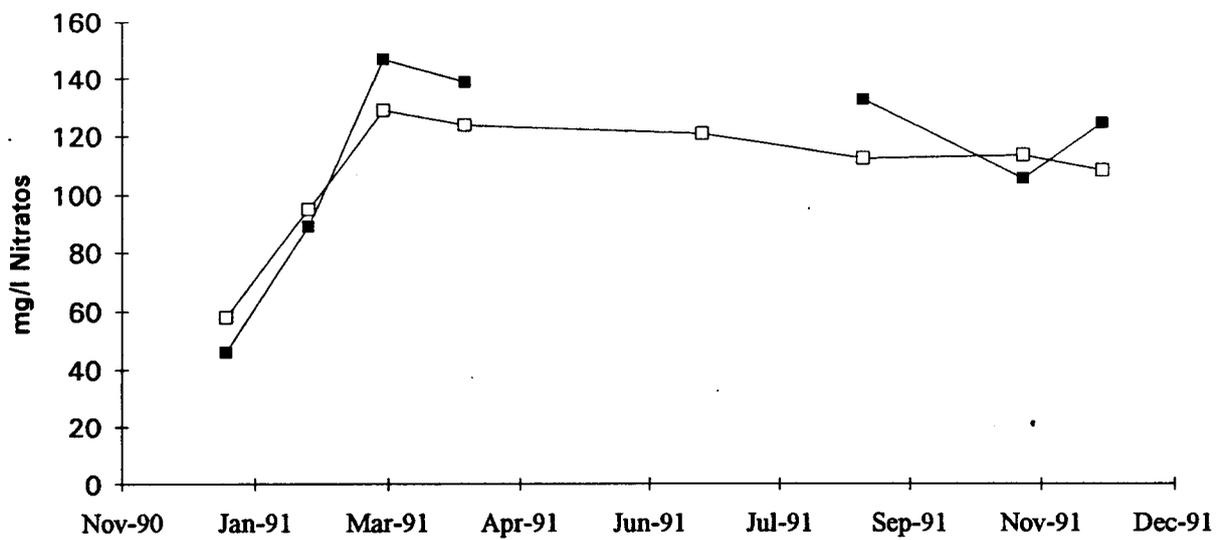
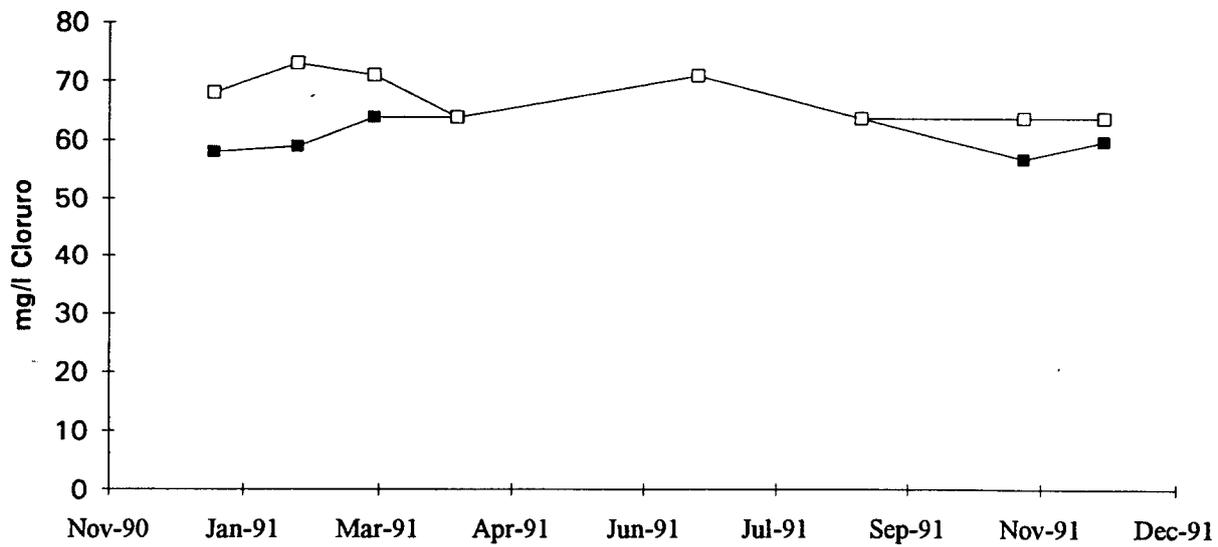


Figura 5.6. Evolución temporal de cloruro, nitrato y conductividad (puntos 3025 - 30005 y 30015)

Tabla 5.5. Inorganicos en los puntos de la red mensual.

RED MENSUAL 3025 30005

FECHA	HCO3		CL		SO4		NO3		Ca		Mg		Na		K		pH	COND μS/cm
	mg/l	meq/l																
Jan-91	329	5.39	58	1.64	410	8.54	46	0.74	277	13.82	55	4.52	46	2.00	2	0.05	7.1	1180
Feb-91	312	5.11	59	1.66	425	8.85	89	1.44	215	10.73	63	5.18	43	1.87	3	0.08	7.1	1180
Mar-91	305	5.00	64	1.80	431	8.97	147	2.37	199	9.93	59	4.85	55	2.39	2	0.05	7.2	1392
Apr-91	293	4.80	64	1.80	417	8.68	139	2.24	172	8.58	55	4.52	49	2.13	2	0.05	7.5	1512
Sep-91	328	5.38	64	1.80	355	7.39	133	2.15	215	10.73	56	4.61	57	2.48	2	0.05	6.9	1536
Nov-91	338	5.54	57	1.61	332	6.91	106	1.71	202	10.08	48	3.95	36	1.57	2	0.05	6.9	1331
Dec-91	338	5.54	60	1.69	342	7.12	125	2.02	194	9.68	49	4.03	46	2.00	3	0.08	7.4	1365

RED MENSUAL 3025 30015

FECHA	HCO3		CL		SO4		NO3		Ca		Mg		Na		K		pH	COND μS/cm
	mg/l	meq/l																
Jan-91	287	4.70	68	1.92	380	7.91	58	0.94	244	12.18	50	4.11	39	1.70	2	0.05	7.2	1310
Feb-91	273	4.47	73	2.06	375	7.81	95	1.53	194	9.68	58	4.77	47	2.04	3	0.08	7.1	1305
Mar-91	256	4.20	71	2.00	380	7.91	129	2.08	168	8.38	61	5.02	56	2.44	2	0.05	7	1288
Apr-91	390	6.39	64	1.80	385	8.02	124	2.00	153	7.63	50	4.11	46	2.00	4	0.10	7.9	1465
Jul-91	272	4.46	71	2.00	369	7.68	121	1.95	122	6.09	48	3.95	53	2.31	2	0.05	7.2	1450
Sep-91	287	4.70	64	1.80	305	6.35	113	1.82	191	9.53	48	3.95	53	2.31	2	0.05	7	1385
Nov-91	278	4.56	64	1.80	363	7.56	114	1.84	185	9.23	50	4.11	44	1.91	2	0.05	7.2	1233
Dec-91	280	4.59	64	1.80	315	6.56	109	1.76	194	9.68	50	4.11	44	1.91	3	0.08	7.1	1350

5.1.2 Metales pesados

Se han determinado los contenidos en Zn, Cu Mn y Fe en los puntos 3025-20006, 20039, 20065, 30005 y 30015, pertenecientes a la red semestral.

Los resultados se muestran en la tabla 5.6

Tabla 5.6. Contenidos de metales pesados ($\mu\text{g l}^{-1}$) en los puntos de la red semestral

POZO	FECHA	Zn	Cu	Mn	Fe
30015	Ene 91	78	10.1	4.3	
	Sep 91	56.9	3.8	0.3	26.1
30005	Ene 91	25	11.7	4.4	
	Sep 91	41.5	8.7	1.1	18.5
20065	Ene 91	15		4.4	
	Sep 91				
20006	Ene 91	29		4.7	
	Sep 91	132	7.0	0.8	44.3
20039	Ene 91	-		4.7	
	Sep 91	33.1	8.2	2.2	58.2

En general, las concentraciones son muy bajas, normalmente menores de 0.1 ppm. El Zn es el que alcanza concentraciones mayores, del orden de 0.01 a 0.1 ppm, mientras que el resto de los metales raramente supera 0.05 ppm.

En los puntos 3025-30005 y 30015 se han determinado (Tabla 5.7) los mismos metales, con periodicidad bimensual, y los valores son del mismo orden que los ya indicados, sin que en ningún caso se superen los 0.1 ppm.

Tabla 5.7. Contenido de metales pesados ($\mu\text{g l}^{-1}$) en los puntos de la red bimensual

POZO	FECHA	Zn	Cu	Mn	Fe
3025-30015	Ene 91	25	11.7	4.4	
	Abr 91	-	1.8	1.1	13.6
	Sep 91	41.5	8.7	1.1	18.5
	Nov 91	69.3	1.5	1.9	33.5
3025-30005	Ene 91	78	10.1	4.3	
	Abr 91	17	4.8	1.5	20.5
	Jul 91	-	1.8	0.6	13.8
	Sep 91	56.9	3.8	0.3	26.1
	Nov 91	107	3.7	2.3	38

5.1.3. Plaguicidas

En los puntos controlados tanto en la red bimensual como en la semestral no se detecta la presencia de plaguicidas con la única excepción de algunas muestras del pozo de Catalans (3025-30015) en las que se detectan cantidades máximas de 0.4 ppb (Abril de 1991).

5.2. ZONA NO SATURADA

En este apartado se interpretan los resultados analíticos obtenidos en las muestras de agua de la zona no saturada.

Dado el importante papel que sobre ésta tienen las aguas de infiltración procedentes del riego y de las precipitaciones, se incluye en primer lugar un breve comentario sobre la calidad de las mismas.

5.2.1. Características químicas de las aguas de infiltración

El agua utilizada para el riego proviene del embalse de Maria Cristina. La composición química media de este agua y del agua de lluvia, que constituyen las entradas, es la siguiente (tabla 5.8):

Tabla 5.8. Características físico-químicas de las aguas de infiltración

Parámetro	Riego	Lluvia
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	575	210
pH	8.4	7.8
Cloruros	25	10
Sulfatos	82	22
Bicarbonatos	195	
Nitratos	4	6
Calcio	45	25
Magnesio	14	1
Sodio	20	10
Potasio	2	1

Como ya se ha indicado, los riegos comienzan a efectuarse en el mes de Marzo hasta Septiembre con una frecuencia media de 18 a 21 días en Junio, Julio y Agosto, alargando dicho periodo el resto de los meses del año. Esta distribución está sujeta a variaciones en función del régimen pluviométrico. Asimismo, se han realizado dos riegos específicos en Junio y Julio de 1991.

De esta manera, las entradas de agua durante los meses de estiaje son casi exclusivamente procedentes del riego, con una composición química como la indicada en la tabla anterior. El resto del año las entradas son las correspondientes a la infiltración del agua de lluvia.

En cuanto a aportes iónicos no ligados al agua de infiltración, la fertilización aporta esencialmente nitratos, amonio susceptible de nitrificación más o menos rápida, sulfatos, potasio y hierro.

5.2.2. Inorgánicos

Se ha determinado la conductividad, pH, cloruros, nitratos, bicarbonatos, sulfatos, fosfatos, calcio, sodio, magnesio, potasio, manganeso, hierro, zinc y cobre, en las muestras obtenidas en la zona no saturada mediante cápsulas de succión cuya distribución se especifica en el apartado 4.3.

Los resultados analíticos obtenidos en cápsulas distintas colocadas a la misma profundidad son, en general, similares aunque se aprecian desviaciones que pueden ser justificadas por la heterogeneidad del medio y por las limitaciones inherentes a esta técnica de muestreo. En principio, parece descartable la existencia de errores analíticos apreciables.

Estas desviaciones pueden llegar a ser de mayor rango que las propias variaciones mensuales por lo que la interpretación puntual de los datos de cada uno de los tomamuestras puede resultar engorrosa y escasamente coherente. Por ello, la interpretación se ha basado en los valores medios obtenidos a partir de las muestras tomadas a la misma profundidad. Esta simplificación puede aportar buena información sobre la evolución de los diferentes iones en profundidad y a lo largo del tiempo.

La interpretación de los resultados se realiza para cada parámetro por separado, a partir de la tabla de datos medios, representando en cada caso la evolución en profundidad para cada fecha de muestreo, distribuida en dos conjuntos de datos con figuras separadas para facilitar la visualización.

Evolución de la conductividad

La conductividad (Tabla 5.9) es una medida indirecta del total de sales disueltas y, por ello refleja a grandes rasgos el total de modificaciones sufridas por los diferentes iones.

Tabla 5.9. Conductividad media en la zona no saturada

FECHA	CONDUCTIVIDAD (μS)					
	20 cm	50 cm	100 cm	150 cm	250 cm	340 cm
14-Ene-91	647	988		1570	1320	980
26-Feb-91		732		1505	1245	1123
15-Mar-91		682		1579	1327	1211
21-Jun-91		764		1237	1263	1234
15-Jul-91		1097		1873	882	1321
27-Sep-91		1743		1358	1389	1363
12-Oct-91		1070		1364	1641	1385
3-Dic-91		1277	1712	980	1543	1255
24-Ene-92		901	1345	893	1305	1113

La evolución de los valores de conductividad se muestra en la figura 5.7 en la que se puede apreciar que los valores correspondientes a las muestras más superficiales son del orden de 600 - 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en los meses de invierno y superiores a 1000 (hasta 1800 en Julio y Septiembre) en los meses de estiaje. Esta diferencia se interpreta como consecuencia de la distinta conductividad de las aguas de entrada ya que durante el invierno la infiltración solamente es debida al agua de lluvia (210 $\mu\text{S}/\text{cm}$) mientras que en verano se infiltra agua de riego (575 $\mu\text{S}/\text{cm}$); también pueden tener influencia posibles procesos de concentración debidos a la evapotranspiración.

Esto significa que el agua de infiltración adquiere buena parte de sus sales en los primeros decímetros de su recorrido. De hecho, al estudiar la evolución de los distintos parámetros considerados, parece advertirse que, en general, las muestras correspondientes a 1,5 metros de profundidad presentan los máximos de concentración. En los últimos muestreos, en que se disponía de muestras de 1 metro de profundidad, las mayores concentraciones se obtienen a esta profundidad. Hay que recordar que la columna litológica tipo (ver tabla 4.3) presenta mayor abundancia de finos en el primer metro, aumentando la granulometría a tamaño arenas en profundidad. Sin duda, los procesos de interacción agua - suelo son más intensos a medida que la granulometría es más fina.

Por debajo de 1,5 metros los valores de conductividad tienden a homogeneizarse hacia valores del orden de 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 3,4 metros, poco antes de incorporarse al acuífero.

Los mapas de isoconductividades del acuífero subyacente (ver figura 5.2) muestran que los valores de conductividad en el sector de la parcela experimental son, también, del orden de 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, aunque ligeramente superiores al final del estiaje. Concediendo a la parcela experimental

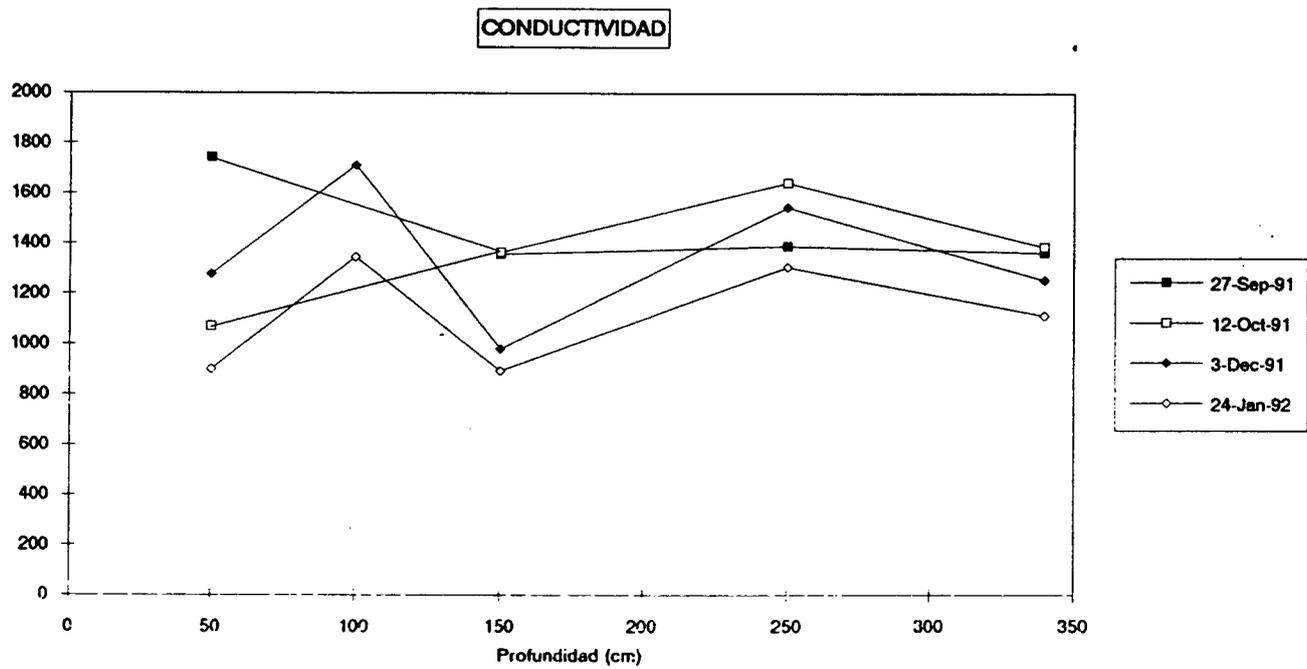
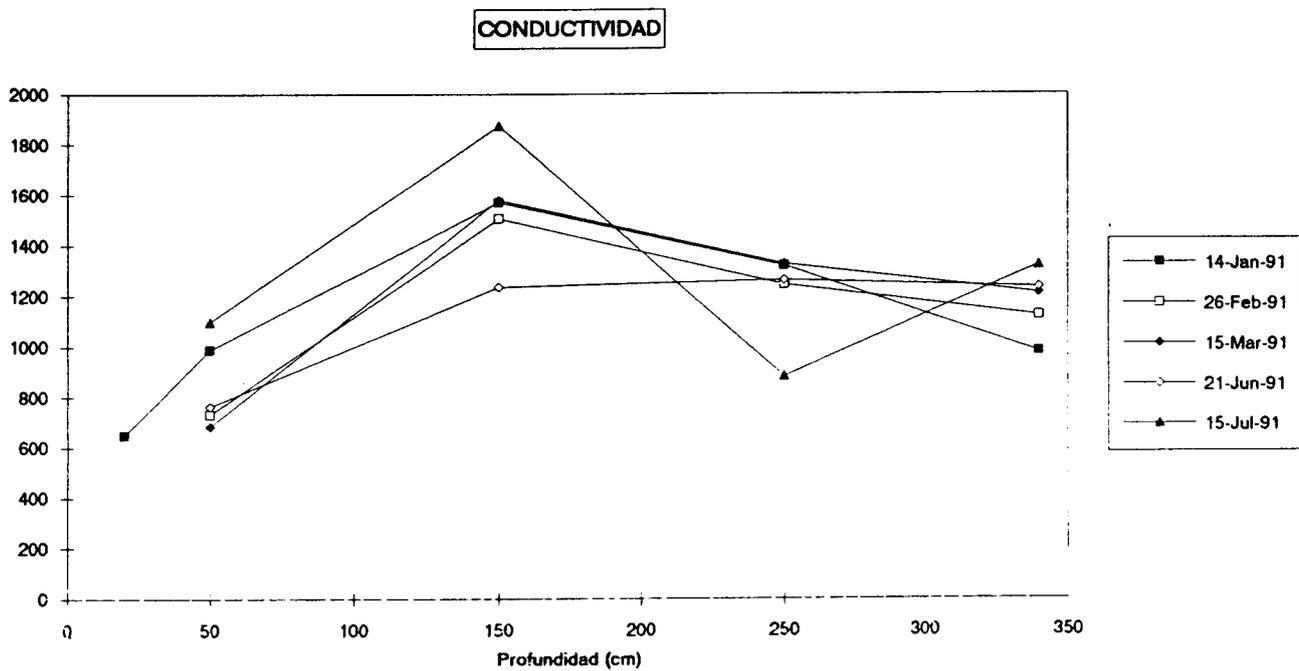


Figura 5.7. Evolución de la conductividad

representatividad de buena parte del acuífero podría pensarse que las características físico - químicas del agua de infiltración no deberían diferir excesivamente de unos puntos a otros. Con esta asunción, la distribución de las isolíneas de conductividad, con valores que sólo se asemejan a las del agua de infiltración en la franja costera, parece responder al efecto de dilución por mezcla con agua, menos salina, de recarga lateral.

Evolución del ión cloruro

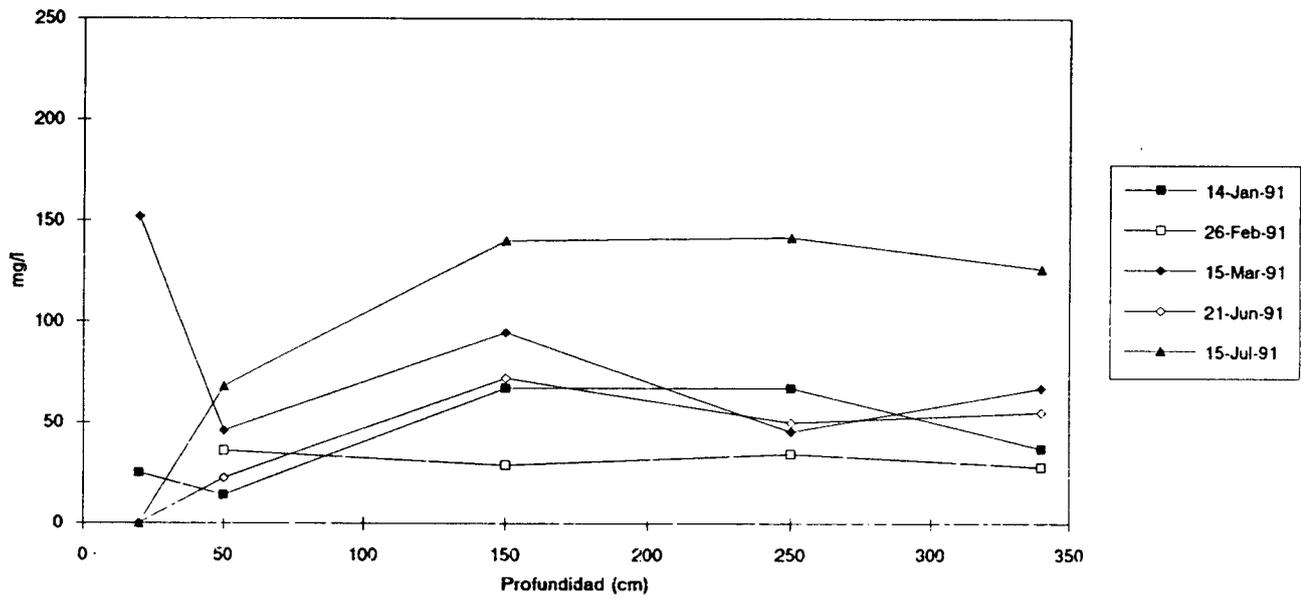
Los aportes de ión cloruro son del orden de 25 mg/l en el agua de riego e inapreciables en el agua de lluvia. No obstante, se llegan a alcanzar eventualmente valores superiores a 200 mg/l en los niveles más superficiales de la zona no saturada al final del estiaje (Tabla 5.10 y Figura 5.8).

Tabla 5.10. Contenidos medios de cloruro en la zona no saturada.

FECHA	CLORUROS (mg/l)					
	20 cm	50 cm	100 cm	150 cm	250 cm	340 cm
14-Ene-91	25	14		67	67	37
26-Feb-91		36		29	35	28
15-Mar-91	152	46		95	46	67
21-Jun-91		23		72	50	55
15-Jul-91		68		140	142	126
27-Sep-91		212		139	98	56
12-Oct-91		62	167	103	139	105
3-Dic-91		99	124	65	123	83
24-Ene-92		50	82	50	83	73

La adquisición de ión cloruro tiene lugar esencialmente en los dos primeros metros y de manera más

CLOURUROS



CLOURUROS

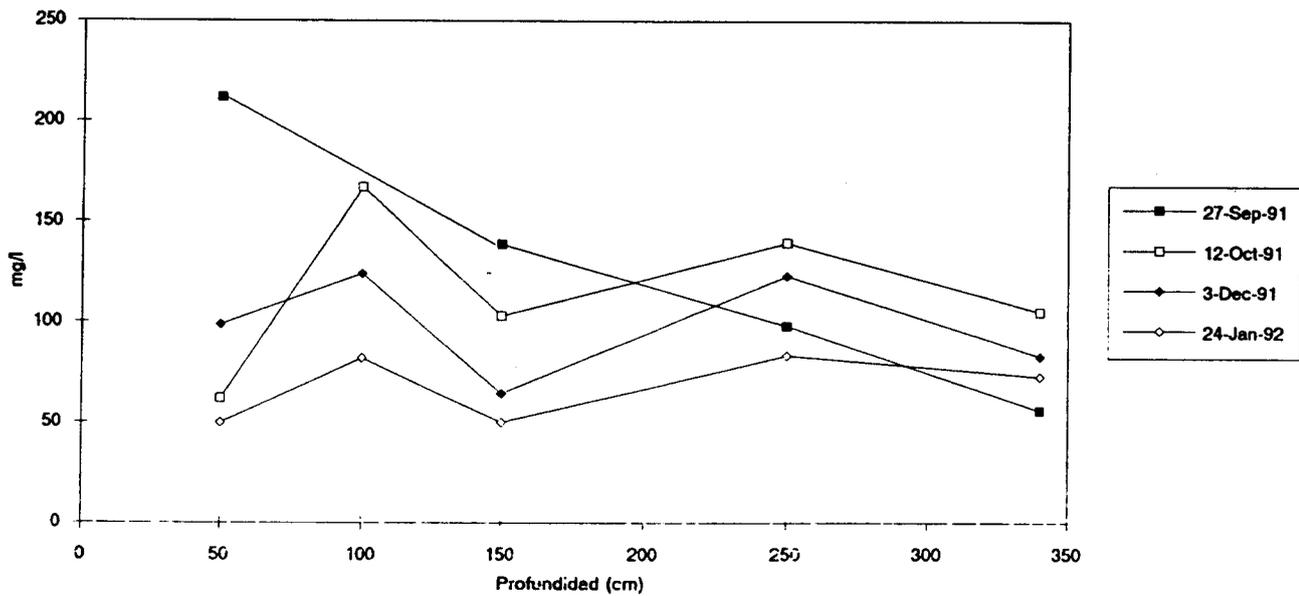


Figura 5.8. Evolución del ión cloruro

intensa durante el estiaje, debido a la mayor utilización de riego y a procesos de concentración por evaporación y posterior lixiviado.

Las concentraciones de llegada al acuífero están comprendidas entre 30 y 125 mg/l, con una distribución bastante coherente con el régimen de entradas de agua y con el efecto de la evaporación. Así, en los meses de estiaje las concentraciones son más altas, decreciendo gradualmente en los meses húmedos en los que se produce un lavado casi total.

Evolución del ión nitrato

Los aportes de nitrato tanto por agua de riego como de lluvia son prácticamente inexistentes, por lo que la utilización de abonos nitrogenados es la única, aunque importante, fuente de nitrógeno.

La evolución es coherente con las fechas de aplicación y con el régimen hídrico (Tabla 5.11 y Figura 5.9).

Tabla 5.11. Contenidos medios de nitrato en la zona no saturada

FECHA	NITRATOS (mg/l)					
	20 cm	50 cm	100 cm	150 cm	250 cm	340 cm
14-Ene-91	81	126		204	182	110
26-Feb-91		56		29	48	38
15-Mar-91	35	47		96	128	93
21-Jun-91		70		139	107	145
15-Jul-91		98		184	129	93
27-Sep-91		241		144	131	86
12-Oct-91		90	178	195	190	119
3-Dic-91		52	123	70	100	12
24-Ene-92		65	82	58	151	112

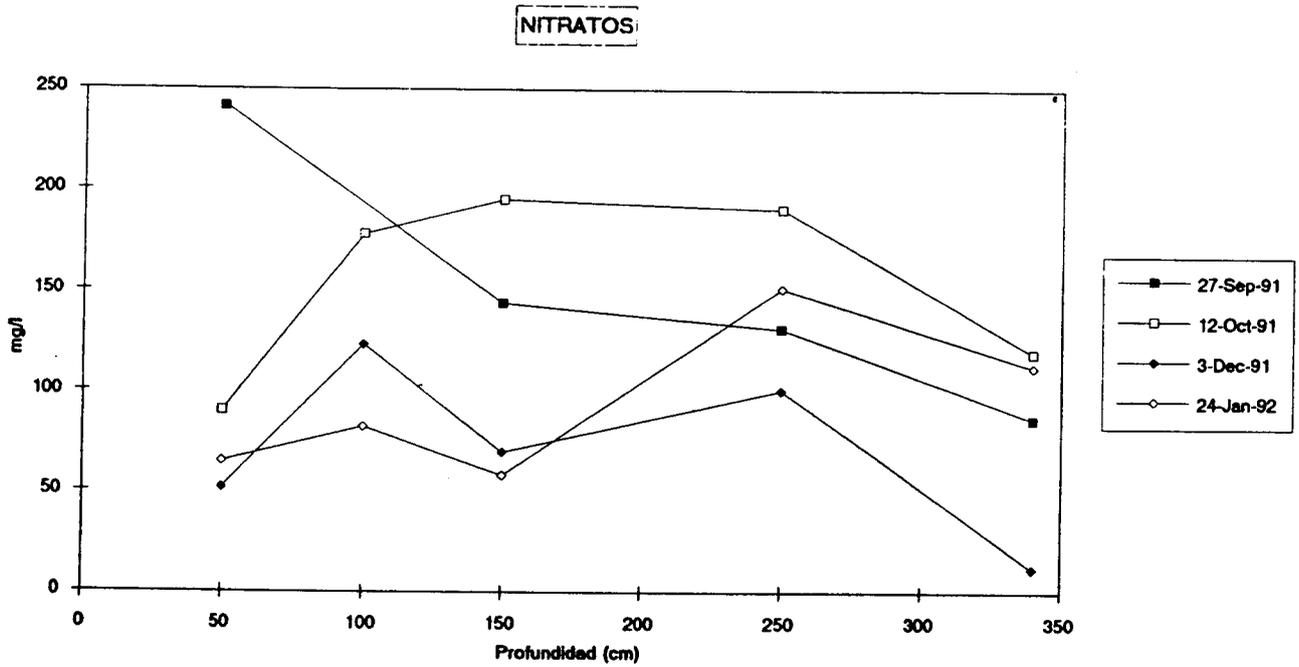
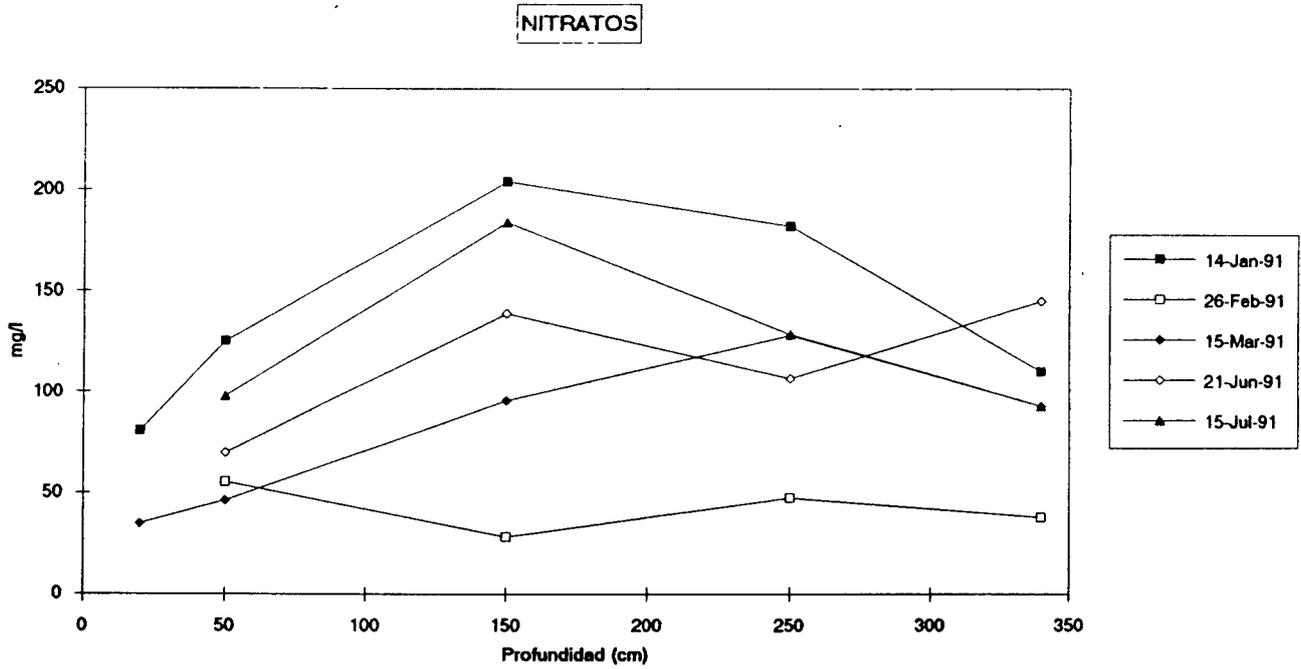


Figura 5.9. Evolución del ión nitrato

La infiltración de agua durante los meses de invierno conduce a valores mínimos de nitratos a lo largo de la zona no saturada. La aplicación de compuestos nitrogenados en marzo, junio y agosto tiene reflejo inmediato en el incremento de su concentración y en el posterior desplazamiento de los frentes en profundidad, especialmente tras las dos primeras aplicaciones, lo que conduce a dispersiones muy notables en la concentración de llegada hacia el acuífero, si bien se puede estimar una concentración media del orden de 100 mg/l.

Evolución del ión sulfato

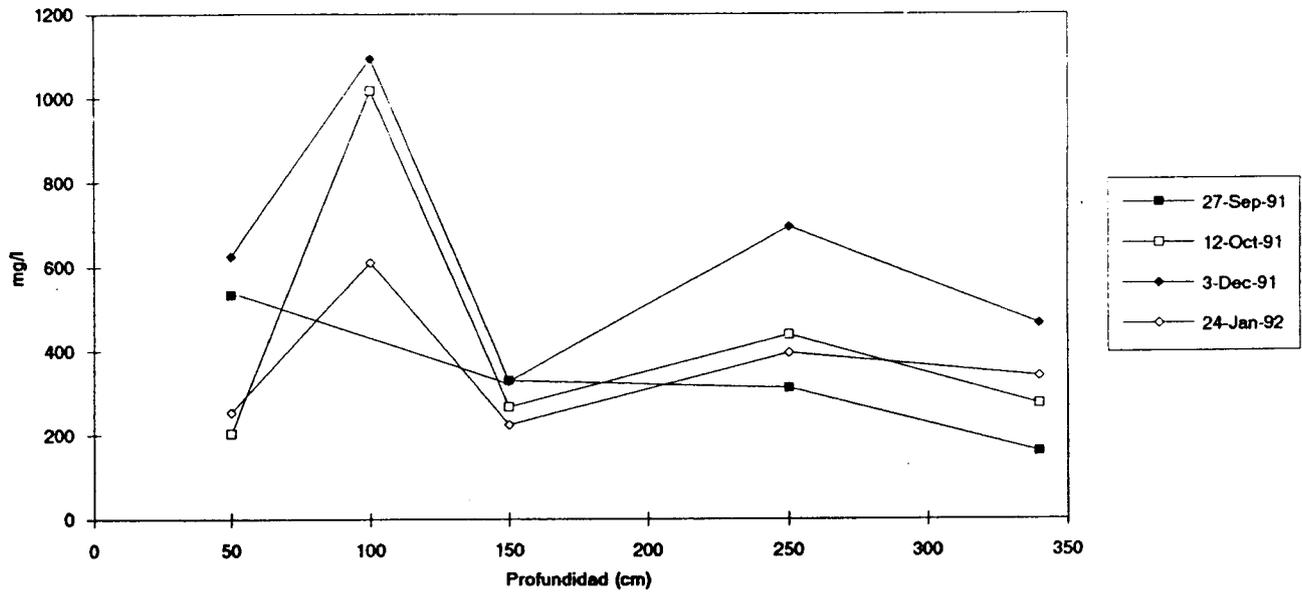
La concentración de ión sulfato en el agua de riego es del orden de 80 mg/l e inferior a 25 mg/l en el agua de lluvia. Las concentraciones medias encontradas se muestran en la Tabla 5.12 y las gráficas de evolución en la Figura 5.10.

Tabla 5.12. Contenidos medios de sulfato en la zona no saturada

FECHA	SULFATOS (mg/l)					
	20 cm	50 cm	100 cm	150 cm	250 cm	340 cm
14-Ene-91	358	230		567	683	325
26-Feb-91		114		406	211	108
15-Mar-91	99	116		494	402	257
21-Jun-91		104		238	299	172
15-Jul-91		182		372	330	175
27-Sep-91		533		329	311	161
12-Oct-91		204	1017	267	437	274
3-Dic-91		625	1094	328	693	464
24-Ene-92		254	610	224	395	340

Del balance de masas se deduce que las concentraciones de llegada al acuífero superan frecuentemente los 200 mg/l

SULFATOS



SULFATOS

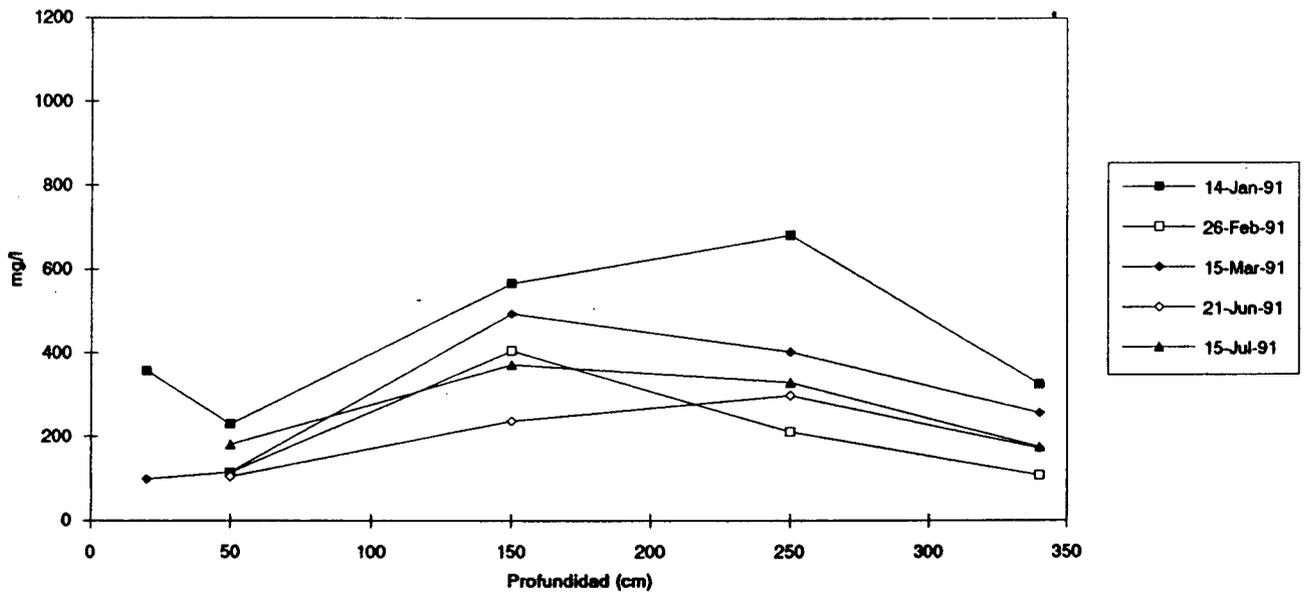


Figura 5.10. Evolución del ión sulfato

con máximos superiores a 400 mg/l. En general, los máximos se encuentran a 2,5 metros de profundidad disminuyendo posteriormente hacia los 3,4 metros.

La aplicación de sulfatos, en forma de sulfato de hierro en Junio y de sulfato de potasio en Agosto, se refleja en los niveles superficiales pero no en la evolución del frente de sulfatos, probablemente debido a las distorsiones ocasionadas por la diferente concentración de entrada en épocas de riegos intensos y de máxima influencia de la lluvia.

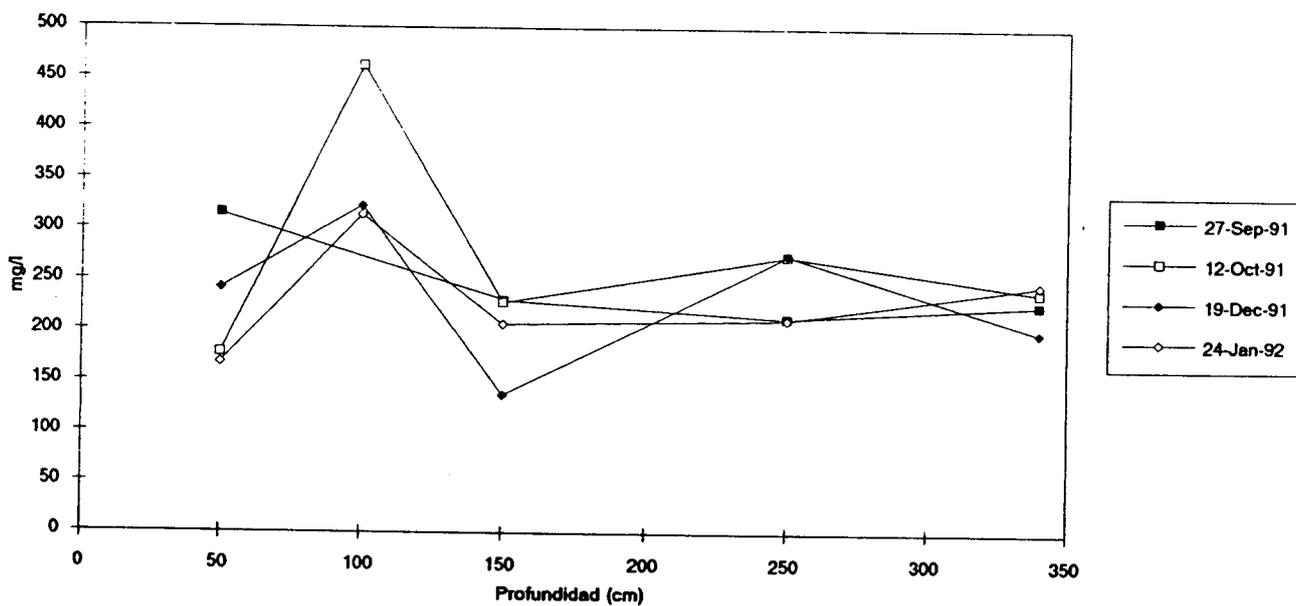
Evolución del ión calcio

La Tabla 5.13 muestra las concentraciones medias obtenidas y la Figura 5.11 la evolución en las diferentes campañas de muestreo.

Tabla 5.13. Contenidos medios de calcio en la zona no saturada

FECHA	CALCIO (mg/l)					
	20 cm	50 cm	100 cm	150 cm	250 cm	340 cm
14-Ene-91	120	149		262	242	210
26-Feb-91		115		195	237	209
15-Mar-91		127		281	248	219
21-Jun-91		84		202	163	178
15-Jul-91		175		323	142	116
27-Sep-91		316		230	213	227
12-Oct-91		178	462	229	274	239
19-Dic-91		242	323	137	275	199
24-Ene-92		168	314	207	212	247

CALCIO



CALCIO

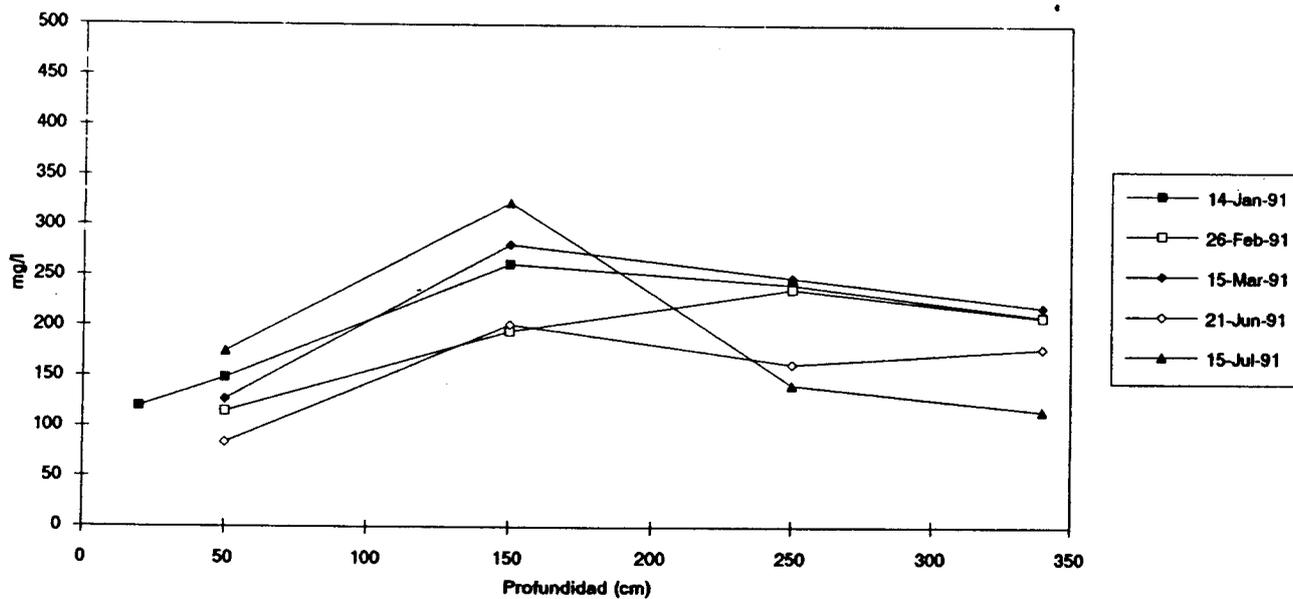


Figura 5.11. Evolución del ión calcio

La concentración de entrada de calcio es del orden de 45 mg/l en el agua de riego y de 25 mg/l en el agua de lluvia. En las muestras correspondientes a 1,5 metros de profundidad se alcanzan concentraciones máximas, normalmente superiores a 200 mg/l, que son debidas a procesos de disolución. En los casos en que se dispone de datos correspondientes a 1 metro de profundidad, los máximos se encuentran precisamente a esta profundidad y con valores que superan los 300 mg/l; en todo caso, se puede admitir que el enriquecimiento de calcio tiene lugar en los primeros niveles de la zona no saturada y que, por debajo de 1,5 metros, sólo tienen lugar pequeñas variaciones que, a grandes rasgos, tienden a disminuir la concentración hasta valores en torno a 200 mg/l. Esta pérdida relativa de calcio podría ser puesta en relación con procesos de cambio iónico cuya cuantificación es problemática por la escasez de datos, sobre todo los correspondientes a 1 metro de profundidad, ya que se intuye a partir de la evolución observada que los procesos de cambio iónico podrían ocurrir con mayor intensidad en los dos primeros de la zona no saturada.

Evolución del ión sodio

La evolución del ión sodio (Tabla 5.14 y Figura 5.12) pone de manifiesto que sufre variaciones a lo largo de su tránsito por la zona no saturada, pero que los valores de llegada al acuífero no son sensiblemente diferentes a los de entrada. Con los datos disponibles no se puede constatar la posible intervención del sodio en procesos de intercambio iónico, aunque la existencia de máximos que luego decrecen rápidamente podrían soportar esta hipótesis.

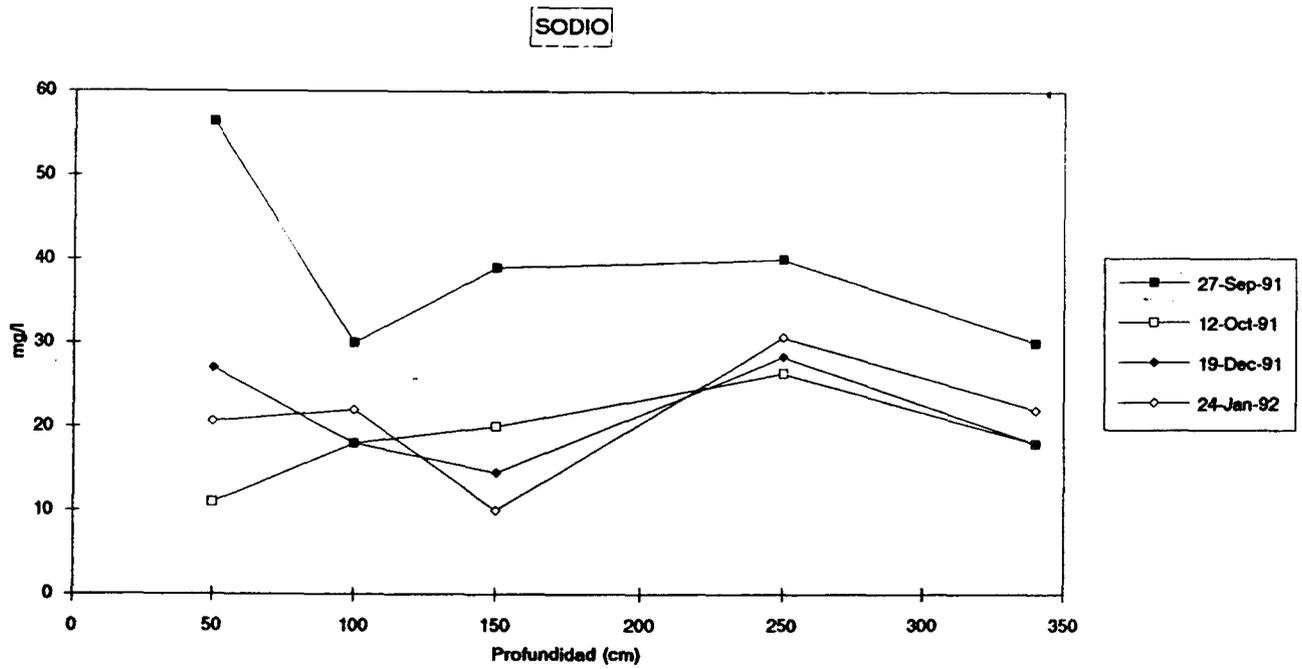
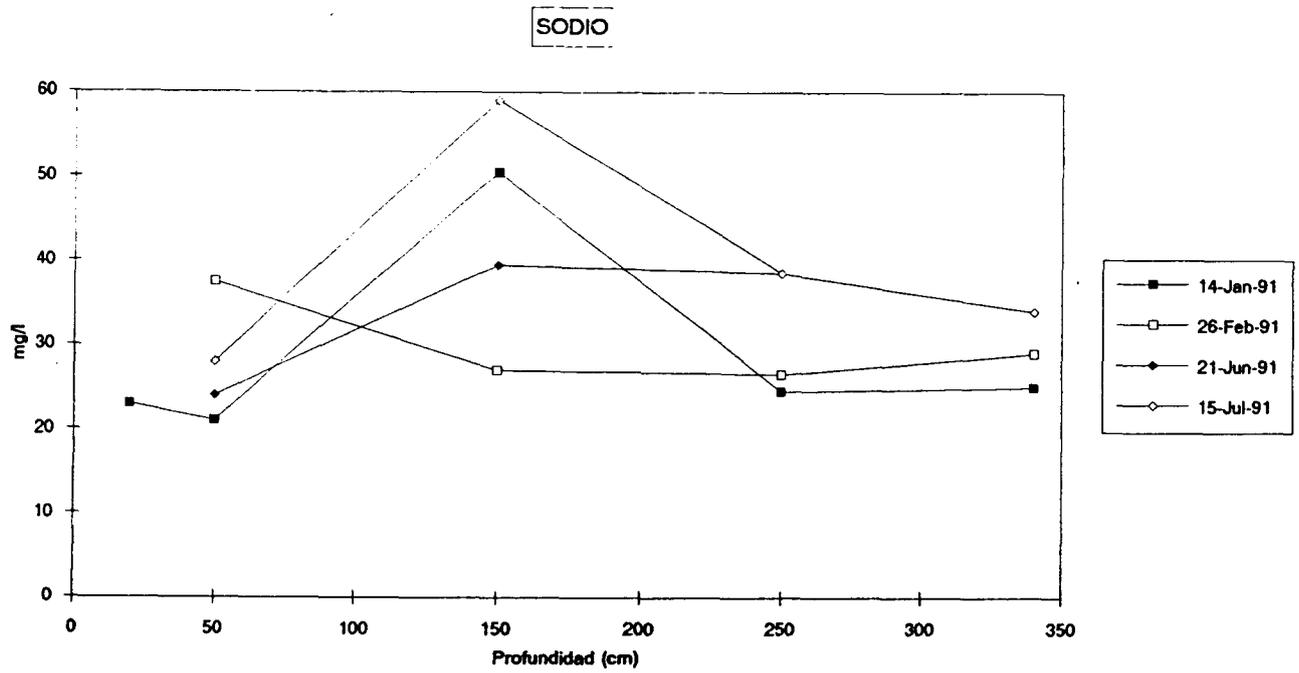


Figura 5.12. Evolución del ión sodio

Tabla 5.14. Contenidos medios de sodio en la zona no saturada

FECHA	SODIO (mg/l)					
	20 cm	50 cm	100 cm	150 cm	250 cm	340 cm
14-Ene-91	23	21		51	25	25
26-Feb-91		38		27	27	29
21-Jun-91		24		40	39	34
15-Jul-91		28		59	39	34
27-Sep-91	.	56	30	39	40	30
12-Oct-91		11	18	20	26	18
19-Dic-91		27	18	15	28	18
24-Ene-92		21	22	10	31	22

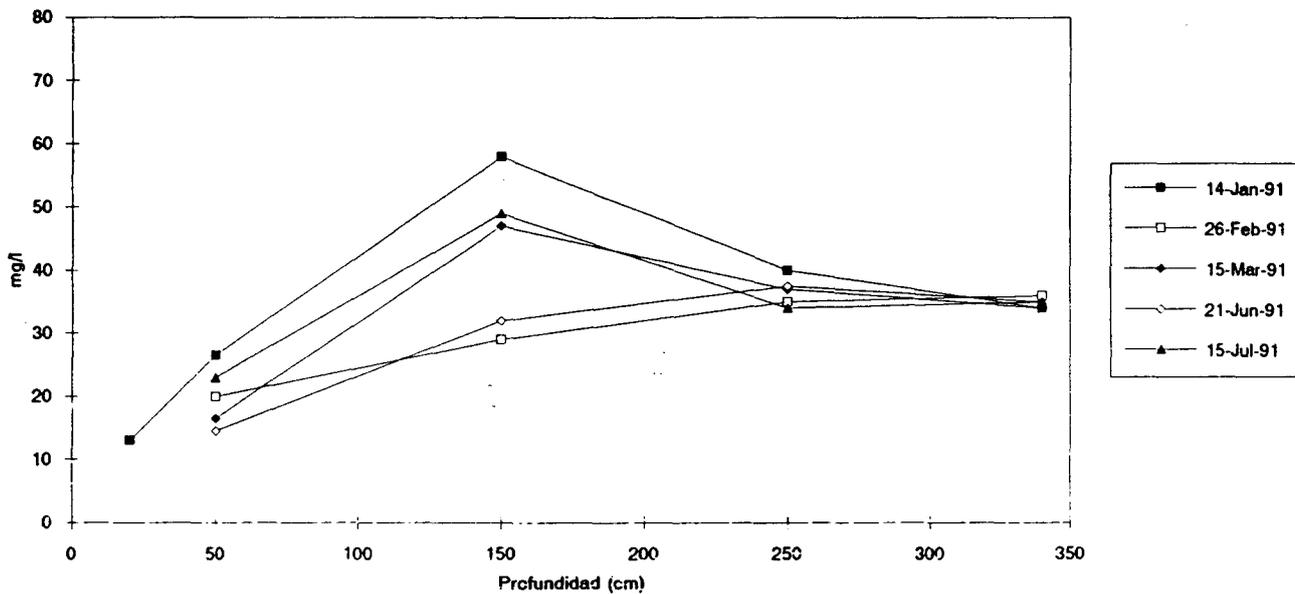
Evolución del ión magnesio

El comportamiento del ión magnesio es similar al del calcio, con un notable enriquecimiento inicial que en profundidad se reduce, quizás debido a los procesos de intercambio iónico antes mencionados (Tabla 5.15 y Figura 5.13).

Tabla 5.15. Contenidos medios de magnesio en la zona no saturada.

FECHA	MAGNESIO (mg/l)					
	20 cm	50 cm	100 cm	150 cm	250 cm	340 cm
14-Ene-91	13	27		58	40	34
26-Feb-91		20		29	35	36
15-Mar-91		17		47	37	34
21-Jun-91		15		32	38	35
15-Jul-91		23		49	34	35
27-Sep-91		48		38	35	26
12-Oct-91		25	77	32	40	40
19-Dic-91		33	51	23	41	38
24-Ene-92		27	45	26	39	41

MAGNESIO



MAGNESIO

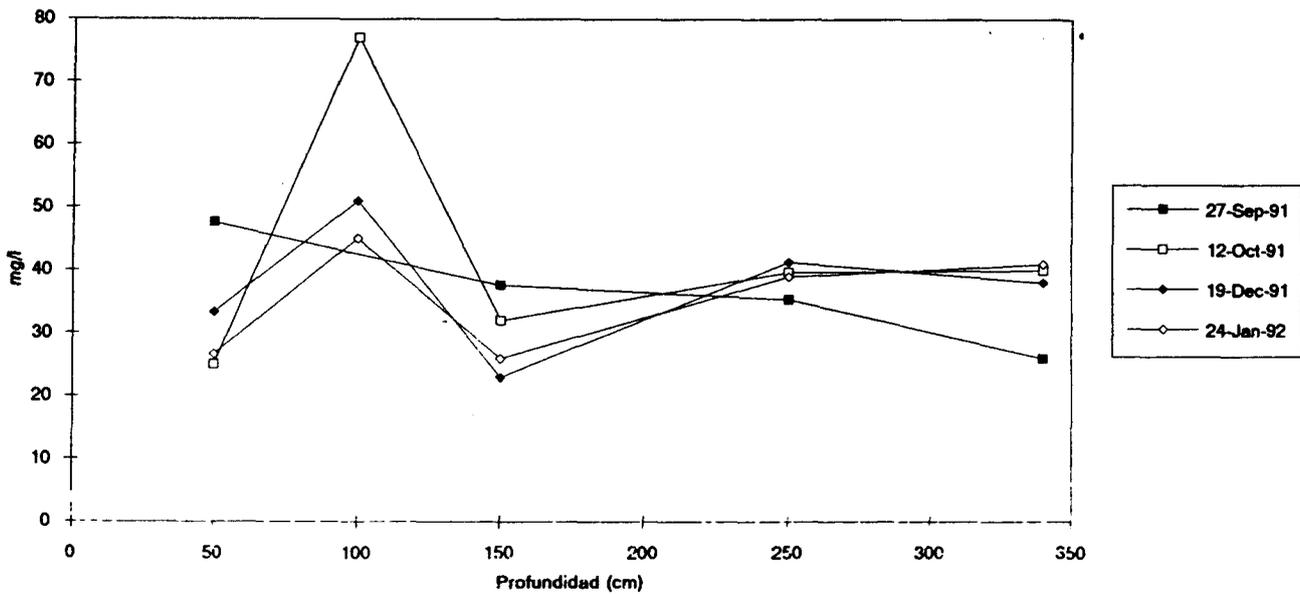


Figura 5.13. Evolución del ión magnesio

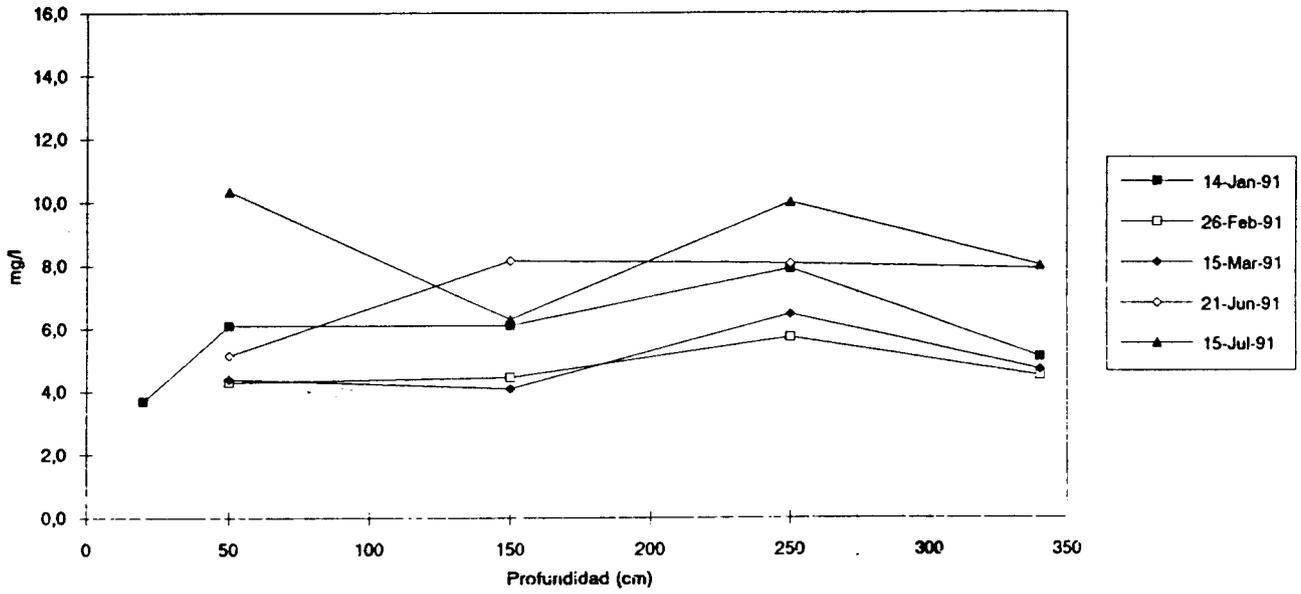
Evolución del ión potasio

En general, las concentraciones de ión potasio comparadas con las de las aguas de infiltración, son muy elevadas (Tabla 5.16), normalmente en torno a 6 mg/l, con un comportamiento general de ligero incremento con la profundidad (Figura 5.14), alcanzando los máximos valores a 2,5 metros.

Tabla 5.16. Contenidos medios de potasio en la zona no saturada .

FECHA	POTASIO (mg/l)					
	20 cm	50 cm	100 cm	150 cm	250 cm	340 cm
14-Ene-91	3,7	6,1		6,1	7,9	5,1
26-Feb-91		4,3		4,5	5,7	4,5
15-Mar-91		4,4		4,1	6,5	4,7
21-Jun-91		5,2		8,2	8,1	7,9
15-Jul-91		10,4		6,3	10,0	8,0
27-Sep-91		5,0		7,4	8,2	5,1
12-Oct-91		4,5	9,4	7,3	4,5	5,7
19-Dic-91		4,7	6,0	6,5	15,0	6,0
24-Ene-92		3,8	4,7	5,6	6,5	5,5

POTASIO



POTASIO

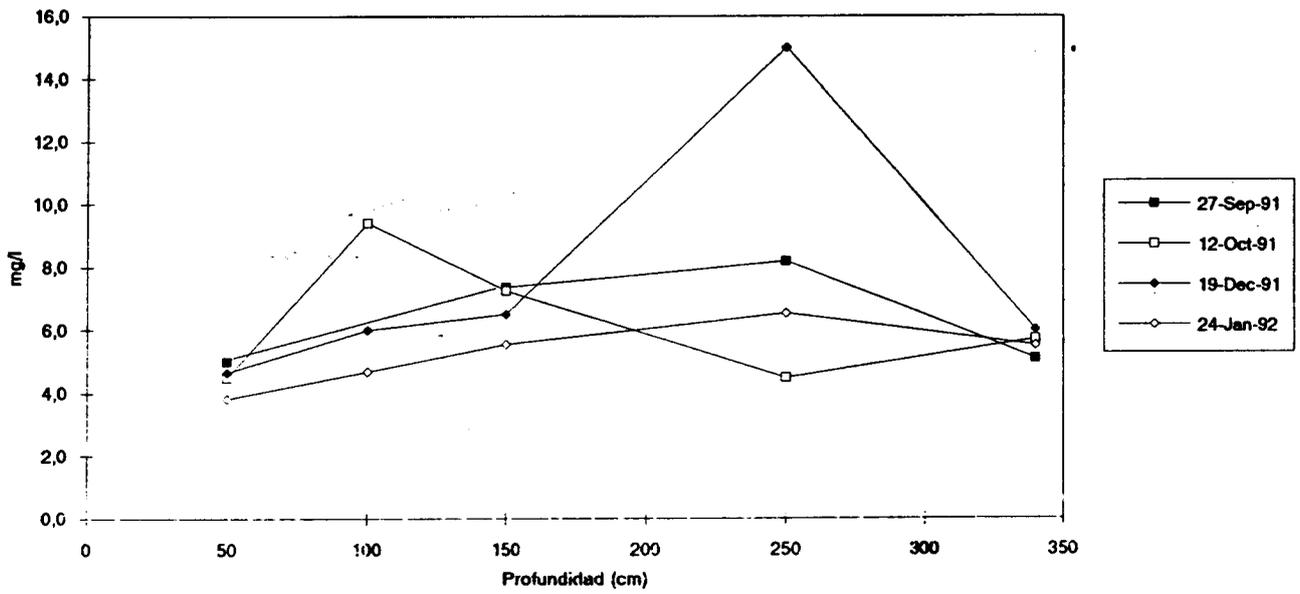


Figura 5.14. Evolución del ión potasio

5.2.3. Plaguicidas

Ensayos de laboratorio

En primer lugar, y antes de proceder a la interpretación de los resultados obtenidos en los análisis de las muestras obtenidas de la zona no saturada (ZNS), en lo que se refiere a plaguicidas, es necesario comentar los resultados obtenidos en una serie de experimentos previos, realizados en el laboratorio, llevados a cabo con el fin de disponer de ciertos datos relativos al comportamiento de los plaguicidas estudiados en el medio ambiente, sobre todo en relación con el agua y el suelo.

Los experimentos a que se refiere el párrafo anterior son: estudio de la persistencia de plaguicidas en solución acuosa; procesos de adsorción y/o transformación de los plaguicidas sobre la porcelana porosa de las cápsulas tomamuestras, y adsorción sobre el suelo, estudios de experiencias en "batch".

Los resultados obtenidos en cada una de las experiencias citadas, se resumen a continuación.

Persistencia en disolución acuosa.

El diseño experimental consistió en la fortificación de 5 litros de agua subterránea con los plaguicidas objeto de estudio, al nivel de 10 ppb. Dicha solución fue almacenada en oscuridad a temperatura ambiente. Al cabo de 1,2,4,8 y 12 semanas se tomaron dos alícuotas de 500 ml, que se analizaron por ELL-GC/ECD/NPD.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.15, de la cual se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Dicofol y Fenitrothion, son los únicos plaguicidas que desaparecen completamente durante el periodo de estudio, el

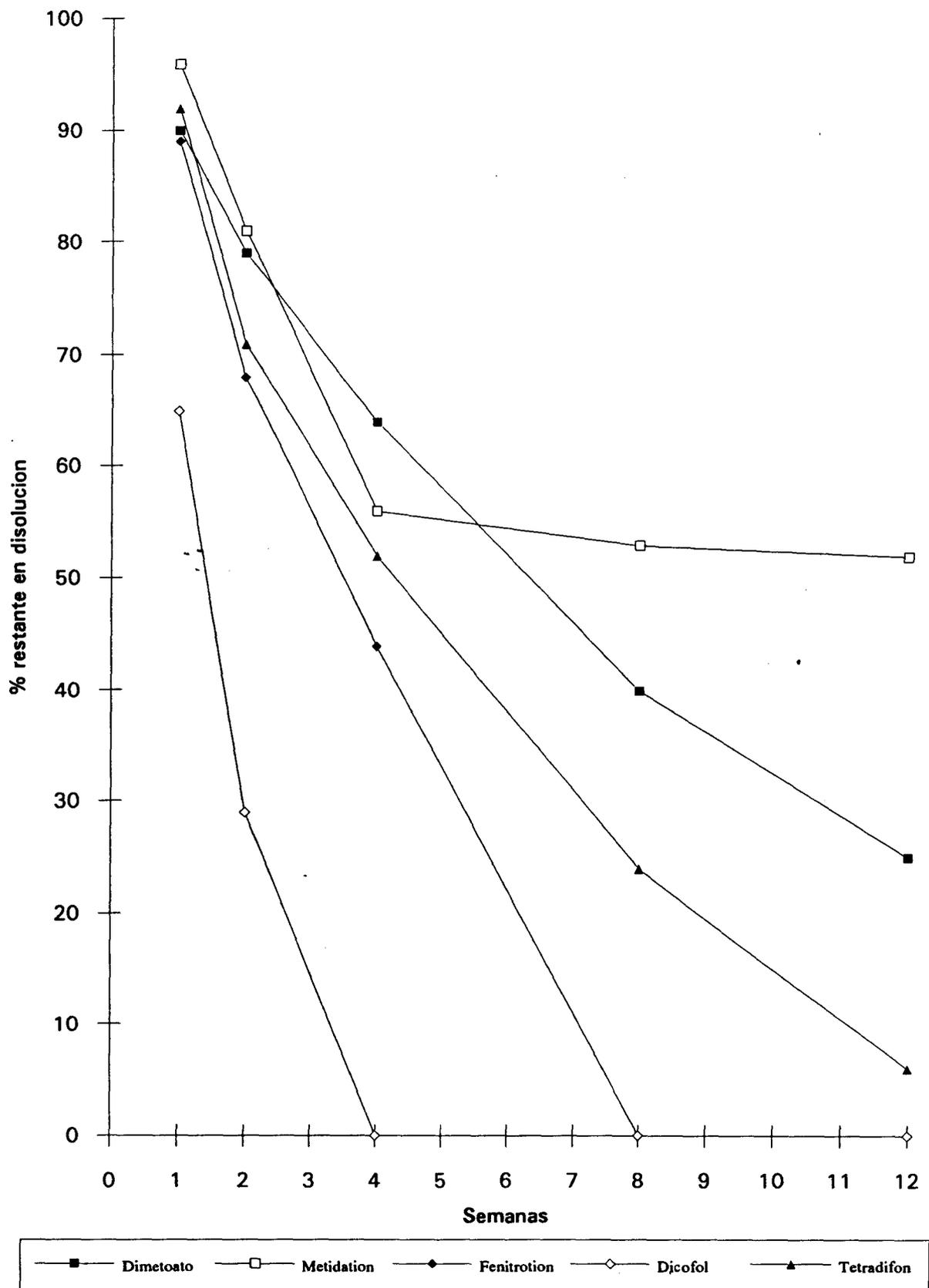


Figura 5.15. Persistencia en disolución acuosa de los plaguicidas estudiados

primero al cabo de 4 semanas, y el Fenitrotion a las 8 semanas.

- Dimetoato y Tetradifon, disminuyen su concentración con el paso del tiempo alcanzando valores, al cabo de 12 semanas, de alrededor del 25 y 5% de la concentración inicial respectivamente.

- Metidation, disminuye su concentración hasta aproximadamente el 60% de la inicial al cabo de 4 semanas, y persiste de este modo durante el tiempo restante.

La degradación de estos plaguicidas en disolución acuosa, a lo largo de la zona no saturada y en el propio acuífero es, por tanto, una de las causas de su escasa o nula presencia en las aguas subterráneas.

Persistencia de los plaguicidas en su paso a través de la porcelana porosa.

El estudio realizado consistió en la instalación de una cápsula de succión (PVC) de modo que la porcelana porosa estuviese en contacto con una disolución acuosa fortificada al nivel de 10 ppb en los plaguicidas estudiados. Se realizó vacío en la cápsula (20 cbar) y permaneció así durante 24 horas, tiempo éste suficiente para hacer entrar a la cápsula una cantidad de agua similar a la que se obtiene en el campo en condiciones adecuadas de humedad (aproximadamente 200 ml). A continuación, se extrajo el agua de la cápsula y se analizó, así como el agua restante en el vaso.

Tras la realización de dicho experimento por cuadruplicado, se obtienen los siguientes resultados (expresados como valor medio de concentración en $\mu\text{g/l}$) (Tabla 5.17):

Tabla 5.17. Concentraciones de plaguicidas en la experiencia de retención sobre las cápsulas

	Dimetoato	Fenitrotion	Metidation	Dicofol	Tetradifon
CAPSULA	8.7	7.0	8.9	2.9	2.2
VASO	9.2	8.5	9.9	8.6	9.4

Se observa claramente, la diferencia existente entre el comportamiento de los plaguicidas OC y los OP, mostrando los primeros una clara disminución en su concentración debido al paso a través de la porcelana, mientras que entre los OP sólo parece sufrir una cierta disminución el Fenitrotion.

Esta disminución en la concentración debe ser atribuida a procesos de adsorción de los plaguicidas sobre la porcelana porosa, hecho éste que sin lugar a dudas hay que considerar en la determinación de residuos de plaguicidas en aguas de la ZNS por este procedimiento de toma de muestra.

Estudio de adsorción en suelo.

Se ha realizado un primer intento de estudiar la interacción plaguicida - suelo. Para ello se han llevado a cabo experiencias en "batch" con el fin de determinar, en la medida de lo posible, la importancia de la interacción para cada plaguicida. Se ha determinado la disminución de la concentración de los plaguicidas en una disolución acuosa (50 ml a 50 ppb de cada plaguicida) puesta en contacto con 20 g de suelo, correspondiente a los primeros 20 centímetros de la zona no saturada, con agitación, durante 6, 12, 24 y 72 horas. Los resultados obtenidos en el análisis del sobrenadante (previa centrifugación), se muestran en la tabla 5.18. y en figura 5.16.

Se observa que hay una clara disminución en la concentración de todos los plaguicidas en la disolución en contacto con el suelo, la cual es más importante en el caso de los OC, ya que al cabo de tan sólo 6 horas la concentración en disolución es alrededor del 5% de la inicial.

En el caso de los plaguicidas OP esta disminución presenta diferencias, siendo adsorbido más rápidamente el Fenitrotion, luego el Metidation y finalmente el que se adsorbe en menor cuantía es el Dimetoato (siguiendo esta ordenación un orden creciente de polaridad). Además, tanto el Fenitrotion como el Metidation disminuyen su concentración quedando en valores inferiores al 10% de la concentración inicial, mientras que el Dimetoato, alcanza el equilibrio quedando una concentración final del 50% de la inicial.

Tabla 5.18. Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de los plaguicidas estudiados sobre suelo (en % en disolución respecto a la concentración inicial)

	2 horas	6 horas	12 horas	24 horas	72 horas
Dimetoato	90	69	68	68	51
Fenitrotion	30	23	20	15	10
Metidation	70	46	41	30	8
Dicofol	10	6	5	4	4
Tetradifon	4	2	2	2	1

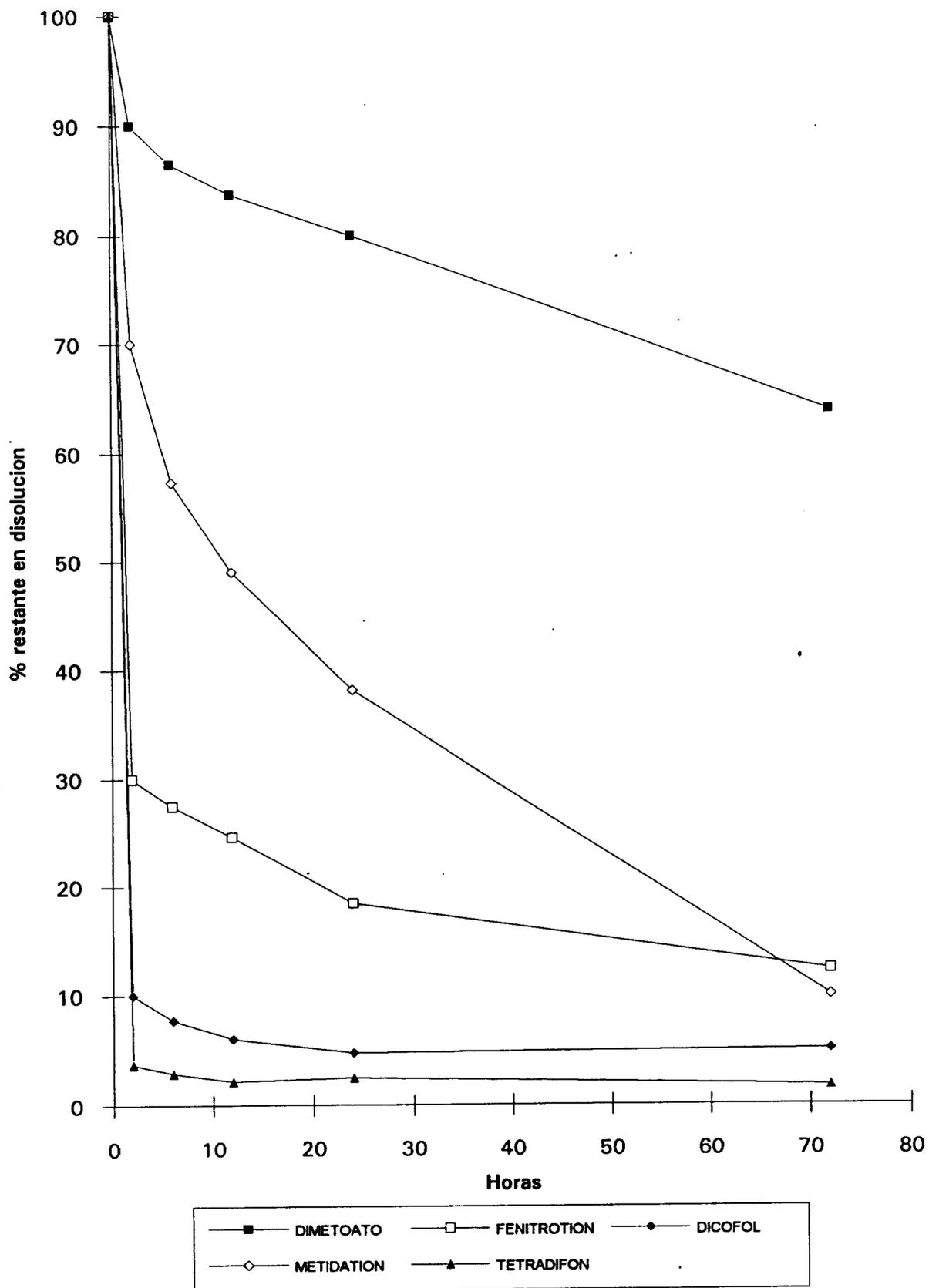


Figura 5.16. Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de plaguicidas

Resultados de campo

En una primera fase de la analítica, debido a que se desconocían totalmente los niveles de plaguicidas que se podían encontrar en las muestras de la ZNS, y con el fin de disponer de suficiente cantidad de muestra, el agua obtenida de captosres iguales (PVC o Metal) instalados a la misma profundidad, se mezclaba antes de realizar el análisis. Este procedimiento se siguió hasta el día 20 de Septiembre de 1991, cuando, en una segunda etapa, se tomaron muestras independientes, sin mezclar, de cada captor, ya que los niveles encontrados indicaban que las concentraciones eran lo suficientemente elevadas como para permitir su análisis con menor cantidad de agua. Por otro lado, se constató que muestras tomadas a la misma profundidad de dos captosres diferentes daban concentraciones de plaguicidas diferentes, pero no dependiendo del tipo de captor, sino de la situación en la parcela. Una observación estricta de los datos condujo a la idea de que no existía diferencia en las concentraciones de las muestras tomadas por los captosres de plástico (PVC) y los de metal (TA), como queda reflejado en las tablas y figuras construidas para cada plaguicida en los diferentes muestreadores y profundidades, incluidas en el ANEXO A-2. Esto permite, a efectos de interpretación de los resultados, utilizar valores medios de concentración para cada profundidad.

Los resultados medios de las Tablas 5.19-5.24 se encuentran expresados en $\mu\text{g}/\text{l}$. En las Figuras 5.17-5.21 se muestra la evolución temporal en las muestras de la zona no saturada.

La interpretación de los resultados se ha realizado estudiando cada plaguicida individualmente.

Dimetoato

El estudio de la evolución de este plaguicida comienza con la aplicación de dicho compuesto, y a partir de ese momento se procede a muestreos sucesivos hasta que la concentración de dicho compuesto en las muestras disminuye hasta valores por debajo de los límites de detección.

De este modo, la primera aplicación de Dimetoato se lleva a cabo el 30 de Enero de 1991, tal como aparece en la Tabla 4.7, realizándose el primer muestreo al cabo de 8 días, durante los cuales se produjeron lluvias abundantes en la zona, llegándose a recoger unos 60 mm. Esto, evidentemente, favoreció el arrastre de los residuos de plaguicidas que se encontraban sobre las hojas de los árboles, así como sobre el suelo. En este primer muestreo se encontraron residuos de Dimetoato a todas las profundidades, disminuyendo su concentración con la profundidad. Se pudo, en esta ocasión, obtener muestra del captor de 0.2 m, en la que se encontró una concentración de Dimetoato de 513 $\mu\text{g}/\text{l}$, disminuyendo este valor hasta 53 a una profundidad de 1.5 m. A mayores profundidades, la concentración disminuyó considerablemente.

De este modo, y como primera conclusión, se puede indicar que, en condiciones adecuadas de humedad, existe un movimiento rápido de este plaguicida a través de la ZNS. Por otro lado, se observa que la concentración de Dimetoato disminuye también rápidamente con la profundidad, debido sin lugar a dudas a procesos de adsorción y/o transformación.

Se llevó a cabo un nuevo muestreo 21 días después de la aplicación, y de nuevo se encontró Dimetoato a todas las profundidades, excepto a 3.4 m. En esta ocasión, las lluvias fueron del orden de 30 mm. En estas condiciones, el máximo de concentración se había desplazado a profundidades mayores, encontrándose en 1.5 m (aunque con un valor

similar al encontrado a 0.5 m), y con valores totales de concentración menores de los que se habían obtenido en el primer muestreo, lo cual indica que, además de movimiento vertical del frente de concentración de los plaguicidas, hay una importante pérdida de masa debida al contacto con el suelo (adsorción y/o transformación).

Pasados 45 días de la aplicación (con un régimen de lluvias similar al del muestreo anterior) parece ser que el frente de máxima concentración ya ha alcanzado plenamente los 1.5 m, encontrándose aún a 0.5 m en bajas concentraciones (del orden de 3 $\mu\text{g/l}$). Además, se observa un aumento en la concentración de Dimetoato en las muestras de 2.5 m, con un valor del orden de 4 $\mu\text{g/l}$, lo cual indica la posibilidad de que este contaminante llegue en ciertos casos a alcanzar profundidades de hasta 2.5 m en concentraciones importantes.

Por último, y al cabo de tres meses, la concentración de Dimetoato disminuye drásticamente, quedando unas concentraciones del orden de 0.3-0.4 $\mu\text{g/l}$, pero, sin que se observe una llegada masiva de dicho compuesto a la profundidad de 3.4 m, que se encuentra próxima al nivel freático en la zona.

De este modo, se encuentra completo el ciclo de persistencia del Dimetoato en el medio, desde que es aplicado hasta que su concentración se hace prácticamente despreciable. En dicho ciclo, este plaguicida, alcanza profundidades de hasta 3.4 m, pero sólo se encuentra en concentraciones importantes hasta 2.5 m.

Queda establecida la movilidad del Dimetoato en un terreno de perfil edafológico como el que nos ocupa, la cual viene, sin duda, favorecida por la gran solubilidad en agua, su persistencia (DT50= 6 semanas), así como por su menor adsorción en el suelo en comparación con el resto de plaguicidas estudiados.

El Dimetoato se aplicó de nuevo el día 25 de Mayo de 1991, realizándose un muestreo al cabo de 15 días (las lluvias fueron de tan sólo 10 mm, siendo necesario el riego con bomba). Los resultados de los análisis indican claramente que el movimiento del Dimetoato a través de la ZNS en esta ocasión es mucho más lento, ya que sólo alcanza la profundidad de 1.5 m. Por otro lado, las concentraciones encontradas a 0.5 y 1.5 m son significativamente menores que las encontradas en los muestreos posteriores a la primera aplicación (Enero 91), aunque la cantidad de Dimetoato aplicada fue la misma en ambos casos.

El máximo de concentración se encuentra a 0.5 m con un valor de 31 $\mu\text{g}/\text{l}$, siendo la concentración a 1.5 m de 22.5 $\mu\text{g}/\text{l}$. Pasado un mes, la distribución de concentraciones sigue siendo la misma, con el máximo a 0.5 m (11.6 $\mu\text{g}/\text{l}$), siendo las concentraciones en el resto de profundidades menores de 1 $\mu\text{g}/\text{l}$, lo cual indica que no ha existido movimiento importante hacia profundidades mayores, sino que sólo parece haberse producido una adsorción y/o transformación que ha reducido la concentración a cada profundidad. Esto es cierto, excepto en el caso de la profundidad de 2.5 m en la que se observa un aumento de concentración, pero tan solo hasta un valor de 0.5 $\mu\text{g}/\text{l}$, debida posiblemente a un aporte a partir de profundidades menores.

Esta falta de movilidad puede ser explicada en base a la situación climatológica, ya que estos muestreos se han realizado en un periodo de lluvias escasas y temperaturas altas (menos de 30 mm en tres meses, y temperaturas medias de 25°C), lo cual favorece en gran medida la evaporación, pudiendo producirse incluso flujos verticales ascendentes por efecto de la misma.

Por otra parte, estas altas temperaturas, favorecen los procesos de volatilización, adsorción y transformación de los plaguicidas en el suelo.

Se realizó una nueva aplicación el día 4 de Octubre de 1991, y se produjo una lluvia abundante (17 mm) el día siguiente. Se tomaron muestras el día 12 del mismo mes. Los resultados indican que se produjo un movimiento rápido hasta una profundidad de 1.5 m, con un frente de concentración de 146 $\mu\text{g}/\text{l}$ a 1 m, y 61.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ a 1.5 m. Además, ya en este primer muestreo, se encontraron niveles de Dimetoato a las mayores profundidades, 2.5 y 3.4 m (0.3 y 0.7 $\mu\text{g}/\text{l}$ respectivamente).

El segundo muestreo se llevó a cabo el día 28 del mismo mes, periodo durante el cual las lluvias fueron escasas (tan solo 7 mm), dando lugar a que no variara la distribución de concentraciones, estando de nuevo el máximo a 1 m, pero con valores totales mucho más reducidos (33 y 6 $\mu\text{g}/\text{l}$, a 1 y 1.5 m).

Se realizó un tercer muestreo al cabo de un mes, en el cual se encontraron concentraciones muy bajas en todas las muestras.

Una última aplicación llevada a cabo en Abril de 1992, no condujo a resultados satisfactorios, con niveles distribuidos a varias profundidades pero en concentraciones siempre menores de 1 $\mu\text{g}/\text{l}$.

Así, en lo que concierne al Dimetoato, se pueden indicar una serie de conclusiones, como son: su alta movilidad en el medio estudiado (lo que hace que sea un compuesto muy útil para este tipo de estudios), pudiendo llegar a alcanzar los 3.4 m en concentraciones del orden de 1 $\mu\text{g}/\text{l}$, aunque a profundidades de 1.5 y 2.5 m llega en concentraciones de 61 y 4 $\mu\text{g}/\text{l}$ respectivamente. Además, su persistencia en el suelo es, en ciertas condiciones, superior a 4 meses.

Metidation

Este plaguicida es, junto con el Dimetoato, el que ha mostrado un comportamiento más claro en su movimiento a través de la ZNS.

La primera aplicación de este compuesto tuvo lugar el 30 de Enero de 1991, realizándose el muestreo al cabo de 8 días. En estas muestras, se encontraron residuos de Metidation a todas las profundidades, con un máximo de concentración a 0.2 m. Por otro lado, los niveles encontrados a 1.5 m son superiores a los de 0.5 m, lo cual parece indicar un movimiento rápido hasta 1.5 m.

En el siguiente muestreo se observa el máximo de nuevo en 1.5 m (8.2 $\mu\text{g/l}$), aunque no se observa una llegada importante de dicho compuesto a profundidades mayores (2.5 o 3.4 m). La explicación para este comportamiento, podría ser la baja solubilidad del Metidation en agua, además de los importantes procesos de adsorción sobre el suelo que sufre este plaguicida.

En las restantes aplicaciones se observó la misma tendencia de comportamiento, es decir, movimiento más o menos rápido hasta 1.5 m, pero sin alcanzar concentraciones importantes a mayores profundidades.

Fenitrotion

Este compuesto (plaguicida organofosforado como los anteriores), sólo se aplicó el día 25 de Mayo de 1991, pudiéndose encontrar en el primer muestreo realizado 15 días después, en valores del orden de 0.4 $\mu\text{g/l}$ a profundidades de 0.5 y 1.5 m, no volviéndose a detectar residuos de este compuesto en ningún muestreo posterior.

Estos resultados se deben atribuir a varios factores que afectan al comportamiento de dicho compuesto, entre ellos, su baja solubilidad en agua, baja estabilidad en disolución (desaparece totalmente al cabo de 8 semanas en concentración de 10 ppb en agua). Por otro lado, y quizás sea éste el factor más importante, este plaguicida sufre fuertes procesos de adsorción sobre el suelo, tal y como se observa en la Tabla 5.18. Con los datos disponibles no es posible establecer el comportamiento de este plaguicida en la zona no saturada, aunque cabe deducir que difícilmente

se pueden esperar concentraciones importantes en el acuífero, al menos, en zonas como la considerada en este trabajo.

El caso de los plaguicidas organoclorados es bastante similar al del Fenitrotion, ya que también sufren los más importantes procesos de adsorción sobre el suelo (Tabla 5.18). Además, presentan una dificultad en su estudio con captadores de succión, según se desprende de los resultados obtenidos en las experiencias de laboratorio, y es que estos compuestos no pueden ser adecuadamente muestreados con captadores con capsula de porcelana porosa, ya que son fuertemente adsorbidos por la porcelana.

Dicofol

El Dicofol se utilizó en todas las aplicaciones llevadas a cabo, aunque sólo se pudieron observar residuos del mismo en los muestreos realizados tras la aplicación del día 4 de Octubre.

Se observa un máximo de concentración a 1 m de profundidad (9.8 $\mu\text{g}/\text{l}$), con un valor mucho menor a 1.5 m (0.23 $\mu\text{g}/\text{l}$). Al cabo de 15 días la concentración había disminuido a la mitad (4.3 y 0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$) a ambas profundidades.

Por otro lado, el Dicofol no es estable en solución acuosa, tal como se desprende de los estudios de laboratorio, ya que en una disolución de 10 ppb, al cabo de 4 semanas, no queda ningún residuo de este plaguicida.

Por último indicar que los residuos de Dicofol desaparecen completamente al cabo de, aproximadamente, un mes en todas las muestras.

Tetradifon

Este plaguicida, como el Dicofol, también se aplicó en todas las ocasiones. Para este compuesto tampoco se observan tendencias claras en su movimiento a través de la ZNS. En general, los valores no superan los 2 $\mu\text{g/l}$ (excepto en una muestra).

MCPA

En el caso del MCPA, sólo se encuentran concentraciones apreciables en el plazo de unos 15 días después de la aplicación, con valores entre 0.2 y 3 $\mu\text{g/l}$, excepto en una muestra del 12 de Octubre a 1 m, donde alcanzó el valor de 46.1 $\mu\text{g/l}$.

Por otro lado, cuando se detecta MCPA, se encuentra a todas las profundidades, pudiendo llegar hasta 3.4 m, lo cual podría ser explicado por su elevada solubilidad en agua.

Interpretación de los resultados

En resumen, el comportamiento de los plaguicidas aplicados es muy variable, incluso dentro de aquellos del mismo tipo.

Dimetoato y Metidation son los productos que aparecen en mayores concentraciones, en especial el primero, de forma constante y alcanzando profundidades próximas al nivel freático de la zona. Ambos mantienen un comportamiento similar, con un aumento de sus contenidos inmediatamente posterior a las aplicaciones, que disminuyen progresivamente a medida que transcurre el tiempo. A pesar de ello, permanecen en la solución del suelo hasta transcurridos cuatro meses tras los tratamientos.

Las condiciones ambientales, en concreto la humedad procedente de riegos o lluvia, ejerce una importante

influencia sobre los dos productos, como se deduce de los procesos observados entre los meses de enero a junio, coincidentes con el periodo más frío y húmedo. Ambos plaguicidas, solubles en agua y con un grado de retención en arcillas relativamente bajo, se mueven en forma de frente disueltos en el agua, descendiendo hacia las capas profundas. No obstante, alrededor de 1,5 metros de profundidad, lugar en que se localizan niveles de arcillas, se aprecia una brusca disminución de las concentraciones, tanto para estos productos como para el resto de los aplicados, debido a su adsorción sobre estos materiales.

Los demás plaguicidas siguen unas pautas muy heterogéneas, pero todos ellos tienden a desaparecer a los pocos días de su aplicación.

En conclusión, las diferencias encontradas en el comportamiento de los plaguicidas analizados en la solución del suelo se atribuyen prioritariamente a las condiciones hidrodinámicas y a procesos de adsorción, aunque también ejercen una influencia importante las características físico-químicas del plaguicida (fundamentalmente, su solubilidad y persistencia en agua). Las condiciones climáticas tienen una gran influencia en el movimiento de los plaguicidas a través de la zona no saturada.

La adsorción sobre las arcillas es el principal proceso que controla la percolación de estos productos en la zona no saturada, de modo que este fenómeno sería el responsable de la retención a 1,5 metros de profundidad de la mayoría de los plaguicidas aplicados.

Tabla 5.19. Contenidos medios de DIMETOATO en muestras de la zona no saturada a diferentes profundidades.

	C0.2	C0.5	C1.0	C1.5	C2.5	C3.4
19-Dec-90		0		0	0.08	0
8-Feb-91	140	97		53	1	0.9
21-Feb-91		29.7		42.9	0.35	0
15-Mar-91		3.12		33.5	4.18	0.09
30-Apr-91		0		0.42	0.29	0
11-Jun-91		31		22.5	0.05	0
15-Jul-91		11.6		0.95	0.5	0
20-Sep-91				0.08	0.03	0
12-Oct-91		1.93	146	61.2	0.31	0.7
28-Oct-91		0	33.5	6.3	0.45	0.1
22-Nov-91		4.91	0	0.31	0.01	0.03
13-Jan-92		0.17	0	0.1	0	0
21-Apr-92		0.09	0.08	0.02	0.06	0.04
13-May-92		0.08		0.33	0.25	0.03
19-Jun-92		0	0	1.02	0	0

Tabla 5.20. Contenidos medios de METIDATION en muestras de la zona no saturada a diferentes profundidades.

	C0.2	C0.5	C1.0	C1.5	C2.5	C3.4
19-Dec-90		0		0	0	0
8-Feb-91	69	9.5		16.6	0.1	0.2
21-Feb-91		1.85		8.15	0	0
15-Mar-91		0.27		1.91	0	0
30-Apr-91		0		0	0	0
11-Jun-91		0		0	0	0
15-Jul-91		0		0	0	0
20-Sep-91				0	0.01	0
12-Oct-91		0.2	31.5	46.6	0.05	0.2
28-Oct-91		0	18.5	0.3	0	0
22-Nov-91		0.22	10.2	0.11	0	0
13-Jan-92		0	1.34	0.07	0	0
21-Apr-92		0.22	0.18	0.29	0	0
13-May-92		0		0.04	0	0
19-Jun-92		0	1.7	1.19	0	0

Tabla 5.21. Contenidos medios de FENITROTION en muestras de la zona no saturada a diferentes profundidades.

	C0.2	C0.5	C1.0	C1.5	C2.5	C3.4
19-Dec-90		0		0	0.21	
8-Feb-91	0	0		0	0	0
21-Feb-91		0		0	0	0
15-Mar-91		0		0	0	0
30-Apr-91		0		0	0	0
11-Jun-91		0.3		0.4	0	0
15-Jul-91		0		0	0	0
20-Sep-91				0	0	0
12-Oct-91		0	0	0	0	0
28-Oct-91		0	0	0	0	0
22-Nov-91		0	0	0	0	0
13-Jan-92		0	0	0	0	0
21-Apr-92		0	0	0	0	0
13-May-92		0		0	0	0
19-Jun-92		0	0	0	0	0

Tabla 5.22. Contenidos medios de DICOFOL en muestras de la zona no saturada a diferentes profundidades.

	C0.2	C0.5	C1.0	C1.5	C2.5	C3.4
19-Dec-90		0		0	0.32	0
8-Feb-91	0	0		0	0	0
21-Feb-91		0		0	0	0
15-Mar-91		0		0	0	0
30-Apr-91		0		0	0	0
11-Jun-91		0		0	0	0
15-Jul-91		0		0	0	0
20-Sep-91				0	0	0
12-Oct-91		0	9.8	0.23	0	0
28-Oct-91		0	4.3	0.1	0	0
22-Nov-91		0	0	0	0	0
13-Jan-92		0	0	0.03	0	0
21-Apr-92		0	0	0	0	0
13-May-92		0		0	0.08	0.3
19-Jun-92		0	0	0	0	0

Tabla 5.23. Contenidos medios de TETRADIFON en muestras de la zona no saturada a diferentes profundidades.

	C0.2	C0.5	C1.0	C1.5	C2.5	C3.4
19-Dec-90		0.315		0.28	0.145	0.13
8-Feb-91	0.7	0.2		0.4	0.25	0.2
21-Feb-91		0.3		0.25	0.1	0
15-Mar-91		0		0	0.375	0
30-Apr-91		0.43		0.155	0.205	0
11-Jun-91		0.4		0.65	0	0
15-Jul-91		0.35		0.35	0.2	0
20-Sep-91				0	0	0
12-Oct-91		0.075	10.4	0.7	0	0
28-Oct-91		0	0.4	0.25	0.15	0
22-Nov-91		0.905	0	0.125	0	0
13-Jan-92		0.17	0.27	0.138	0	0
21-Apr-92		0.055	0	0.075	0.01	0
13-May-92		0.145		0.128	0.148	0.43
19-Jun-92		0	0	0	0	0

Tabla 5.24. Contenidos medios de MCPA en muestras de la zona no saturada a diferentes profundidades.

	C0.2	C0.5	C1.0	C1.5	C2.5	C3.4
19-Dec-90						
8-Feb-91						
21-Feb-91						
15-Mar-91		2.76		1.88	0.94	0
30-Apr-91				0.23	0.23	
11-Jun-91				3.28	0.47	0.94
15-Jul-91		0		0	0	0
20-Sep-91				0	0	0
12-Oct-91		0	46.1	0	0	0
28-Oct-91		0	0	0	0	0
22-Nov-91		0	0	0	0	0
13-Jan-92		0	0	0	0	0
21-Apr-92						
13-May-92						
19-Jun-92						

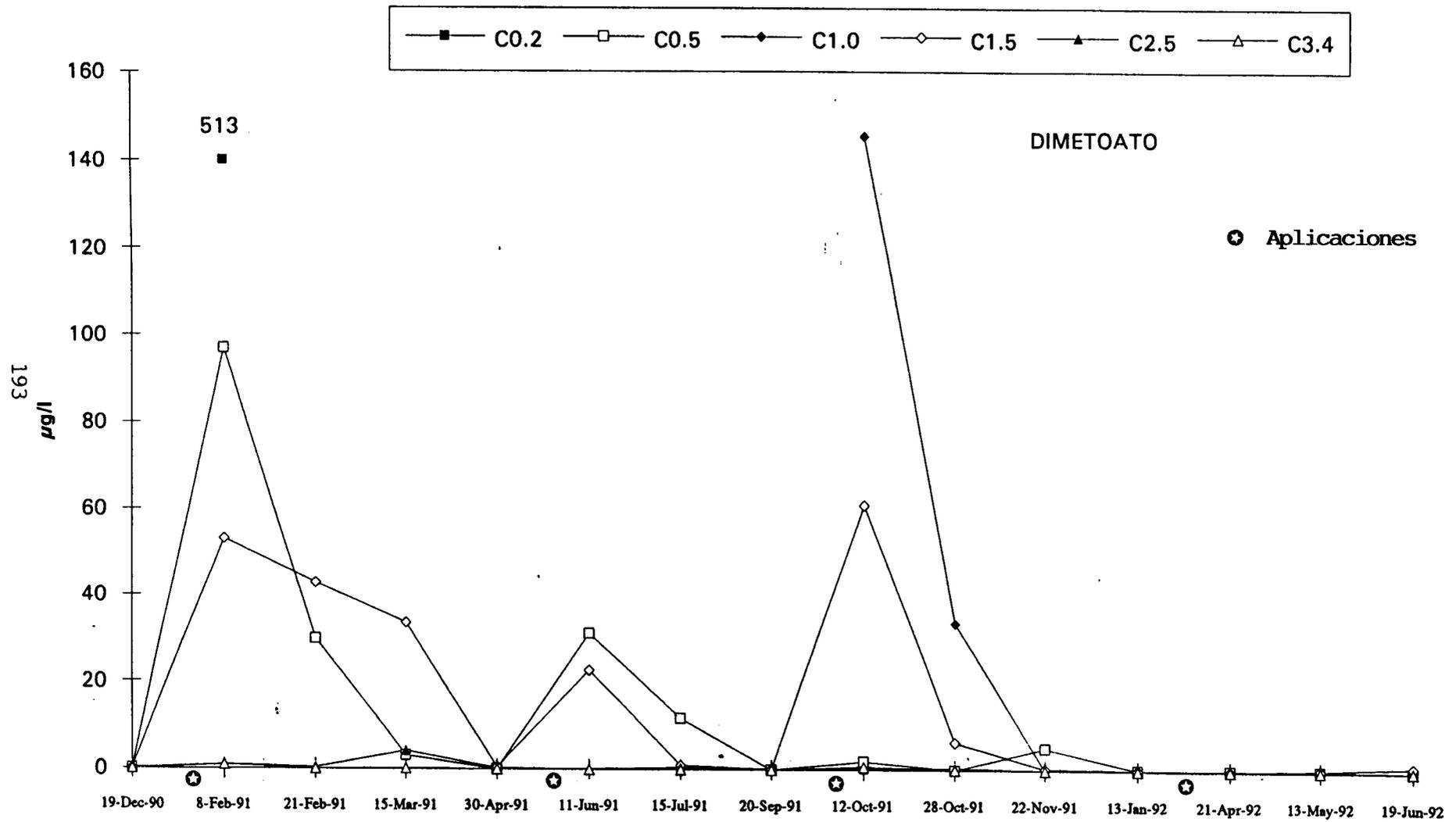


Figura 5.17. Evolución temporal de la concentración de Dimetoato a diferentes profundidades

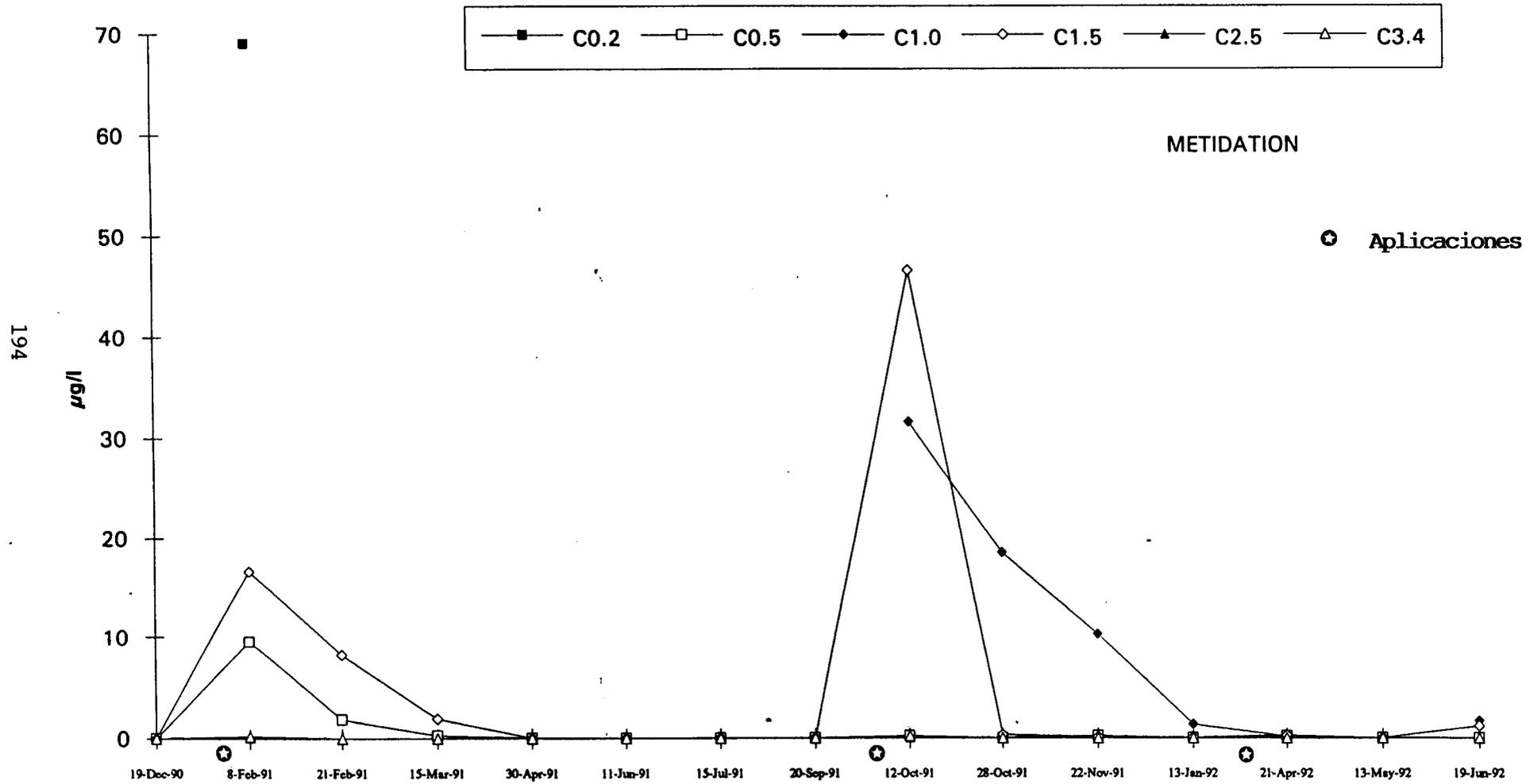


Figura 5.18. Evolución temporal de la concentración de Metidation a diferentes profundidades

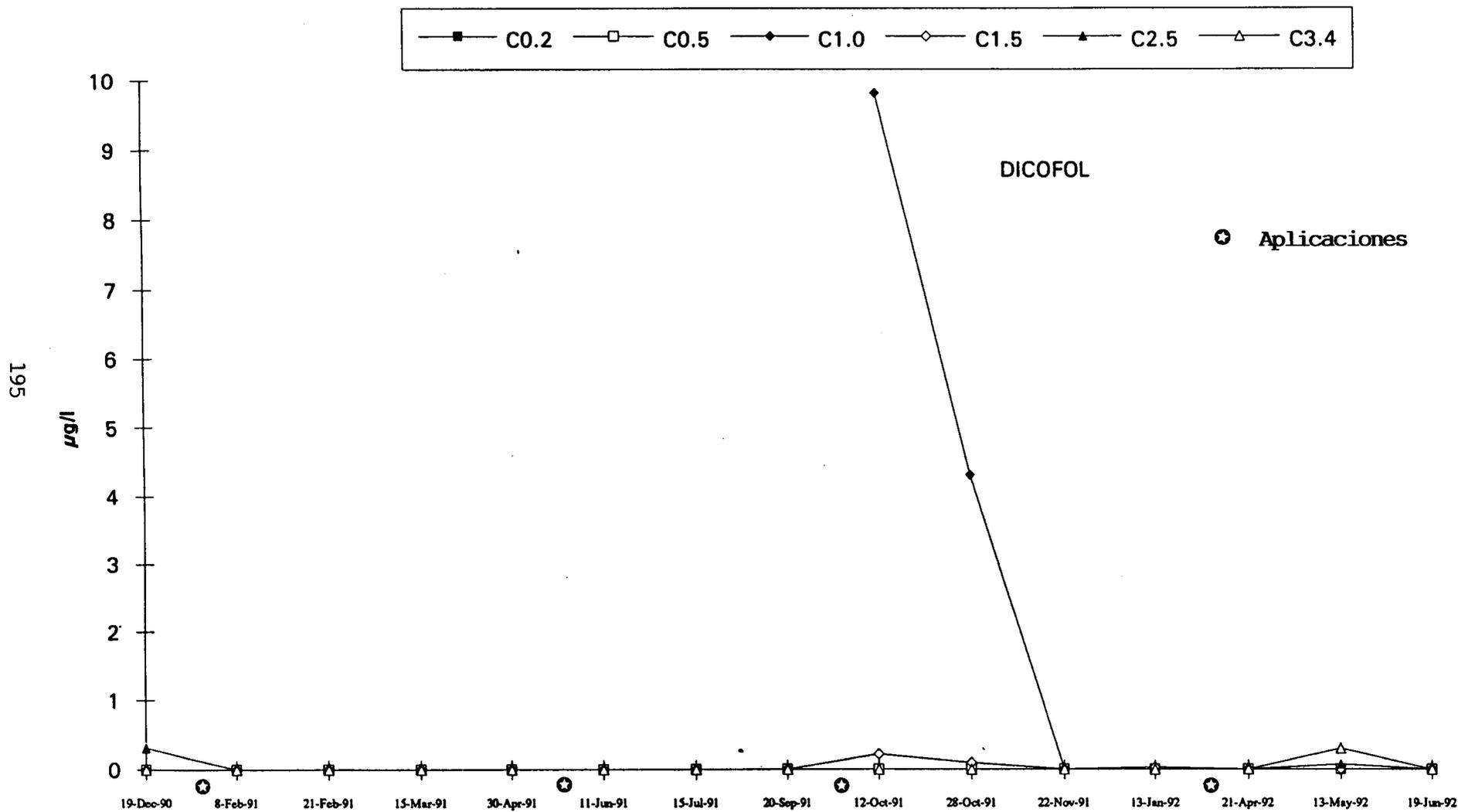


Figura 5.19. Evolución temporal de la concentración de Dicofol a diferentes profundidades

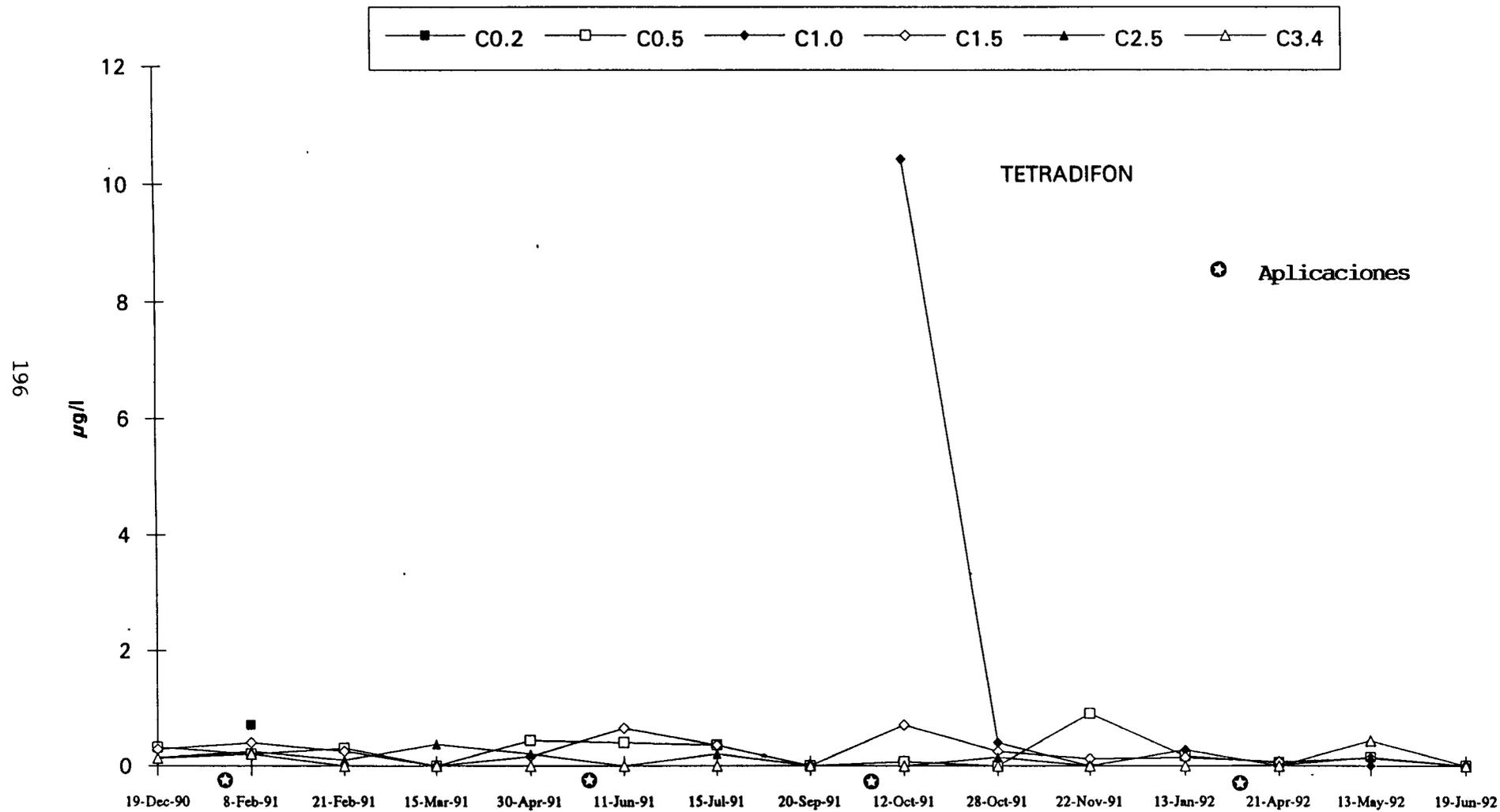


Figura 5.20. Evolución temporal de la concentración de Tetradifon a diferentes profundidades

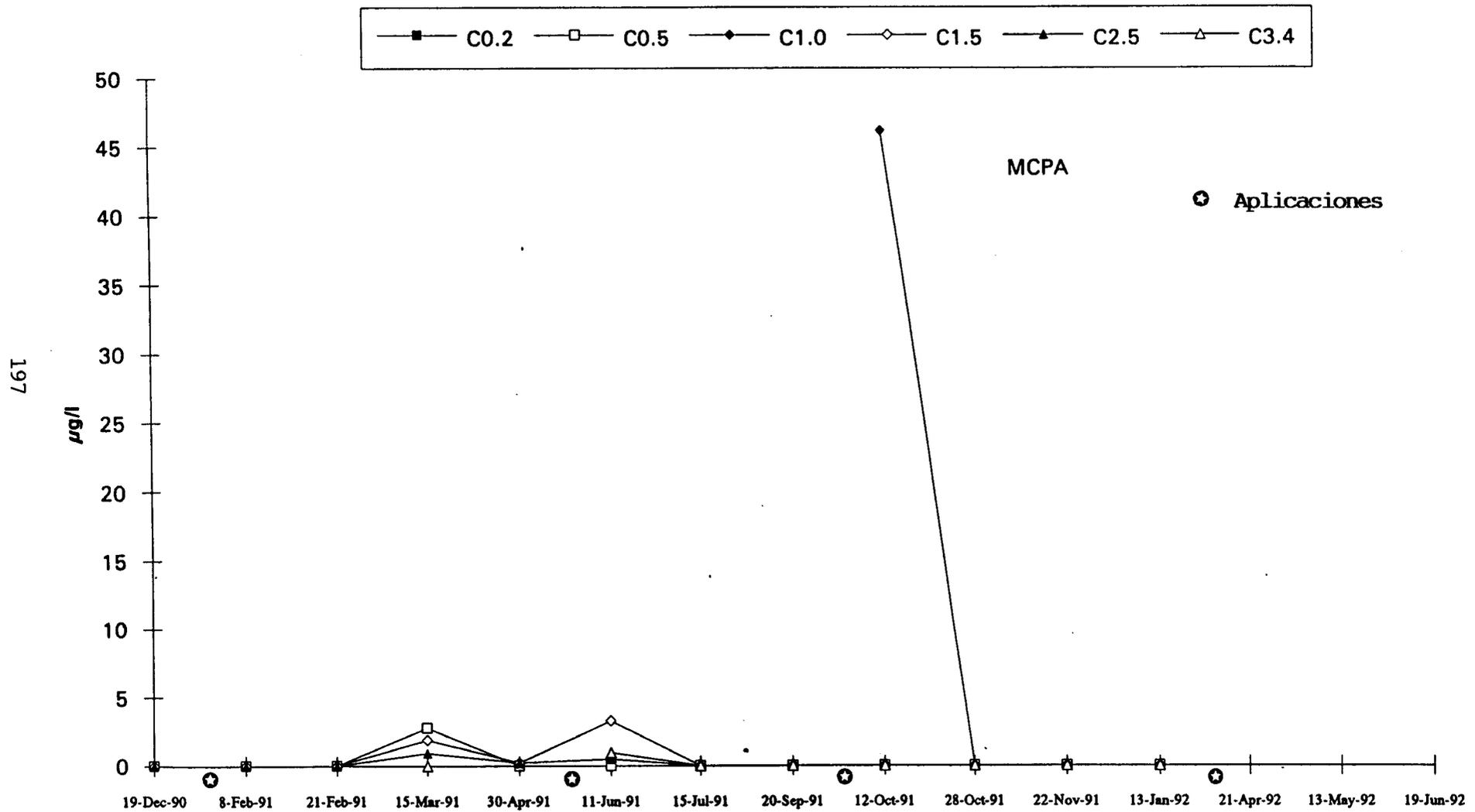


Figura 5.21. Evolución temporal de la concentración de MCPA a diferentes profundidades

5.2.4. Metales pesados

Los cuatro metales analizados, Fe, Cu, Mn y Zn, presentan un comportamiento variable en las muestras analizadas. En el ANEXO A-3 se muestran los resultados individuales obtenidos para cada uno de los muestreadores utilizados a lo largo del estudio.

El Zn aparece de forma esporádica, con contenidos superiores a 10 ppb, llegando a superar en algunos casos las 200 ppb. En las muestras tomadas a 1.5 m, se detecta Zn con mayor frecuencia a lo largo de todo el muestreo.

El resto de los metales (Fe, Mn y Cu), aparecen de forma continua en todos los muestreos realizados; los mayores contenidos medidos corresponden al hierro, con valores medios superiores, en general, a 30 ppb, frecuentemente superando las 100 ppb. Las concentraciones de hierro más altas parecen encontrarse, en términos generales, a entre 0.5 y 1.5 m.

El cobre es el segundo en cuanto a contenidos encontrados, pero con gran diferencia respecto al hierro, con medias del orden de 7-8 ppb y máximos de 150 ppb. Por último, el manganeso, con un comportamiento similar a los anteriores, presenta unos contenidos medios de 3-5 ppb y un valor máximo de 180 ppb. Del conjunto de análisis se observa que los mayores contenidos de Cu y Mn suelen aparecer en las muestras recogidas a 1,5 metros. La existencia a estas profundidades de niveles de arcillas podría explicar este hecho, por una parte, al ser estos materiales origen de metales, a la vez que actúan de barrera de retención de posibles aportes de niveles superiores, de forma similar a como actúan con los plaguicidas.

En cualquier caso, de los datos obtenidos no parecen deducirse conclusiones claras en cuanto a la movilidad y comportamiento de los metales analizados en su movimiento a través de la ZNS.

6. CONCLUSIONES

1) Equipos de muestreo

La toma de muestras del agua intersticial del suelo se ha realizado mediante dos modelos de muestreadores de cápsula cerámica: PVC y Teflón-Acero. En los análisis de plaguicidas, no se han observado interferencias asociadas a las cápsulas de PVC.

El volumen de muestra recogido es variable, y depende, en gran medida, de la humedad del terreno, condiciones climatológicas, y funcionamiento del captor. En general, los tomamuestras de PVC recogen las cantidades mayores, que en algunos casos llegan a 1 litro.

Los pequeños volúmenes de agua disponibles han obligado a desarrollar un procedimiento de análisis sensible y capaz de extraer todos los plaguicidas de la muestra usando todo el volumen disponible sin necesidad de dividir en alícuotas, con la consiguiente pérdida de sensibilidad que ello supondría.

Las cápsulas de porcelana pueden llegar a adsorber cantidades importantes de plaguicidas; estudiar este problema es básico para la adecuada interpretación de los resultados.

La correcta instalación de las cápsulas es un factor crítico ya que la existencia de posibles flujos preferenciales inducidos puede llegar a distorsionar gravemente el régimen natural de flujo y migración de pesticidas.

2) Métodos de análisis

PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN AGUAS SUBTERRANEAS

El procedimiento aplicado para la determinación de plaguicidas organoclorados y organofosforados en aguas subterráneas se basa en la extracción líquido-líquido con diclorometano, usando 500 ml de muestra problema (al 10% en NaCl). El extracto orgánico obtenido, se lleva a sequedad, y el residuo se disuelve en 500 μ l de hexano (factor de concentración igual a 1000). Los análisis se llevan a cabo por cromatografía de gases con detectores de captura de electrones y de nitrógeno-fósforo.

HERBICIDAS EN AGUAS SUBTERRANEAS

El procedimiento aplicado para la determinación de herbicidas fenoxiácidos en aguas subterráneas se basa en la extracción líquido-líquido en las condiciones experimentales óptimas seleccionadas: 500 ml de agua, a la cual se le añaden 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y 50 g de NaCl, que se extraen con diclorometano. El extracto se lleva hasta sequedad, disolviéndose el residuo en 500 μ l de acetonitrilo (factor de concentración de 1000). El extracto final se analiza por cromatografía líquida de alta resolución con detector ultravioleta-visible de longitud de onda variable.

PLAGUICIDAS EN ZNS

Se ha desarrollado un nuevo procedimiento multiresidual que permite la extracción de plaguicidas OC y OP, así como de los herbicidas MCPA y 2,4-D, en una misma muestra de agua sin necesidad de tomar alicuotas para el análisis de cada uno de ellos. Este procedimiento está diseñado especialmente para aquellas situaciones en las que se dispone de volúmenes limitados de muestra (por ejemplo, agua intersticial de la zona no saturada).

El proceso supone la extracción líquido-líquido de los plaguicidas OC y OP, con posterior inyección del extracto orgánico en el cromatógrafo de gases con ECD y NPD. Posteriormente, la fase acuosa resultante de la extracción anterior se acidifica con 10 ml de H₂SO₄ concentrado y se extrae con diclorometano para la determinación de MCPA y 2,4-D. El extracto obtenido en esta ocasión se concentra y se inyecta en el equipo de HPLC.

3) Parcela

La parcela experimental se enmarca dentro del abanico aluvial del río Mijares, localizado sobre el acuífero de la Plana de Castellón, de naturaleza detrítica.

El sector estudiado presenta niveles piezométricos por debajo de 2 metros.s.n.m.

El espesor de la ZNS en el entorno de la parcela experimental es del orden de 3,8 metros; la litología es arcilloso - limosa hasta 1,05 metros, arenas y gravas hasta 1,67 metros, arenas hasta 2,75 metros, arcillas hasta 3,90 metros, y gravas que constituyen el techo del acuífero.

La acusada heterogeneidad litológica de la zona no saturada, con rápidos y frecuentes cambios laterales de facies, explica satisfactoriamente las variaciones existentes entre los resultados obtenidos de distintas muestras correspondientes a la misma profundidad.

4) Plaguicidas estudiados

Con la información disponible, en cuanto a plaguicidas más utilizados en cítricos de la Plana de Castellón, se procedió a la selección de los plaguicidas objeto de estudio. Entre la gama de productos comercializados se seleccionaron compuestos organoclorados (dicofol, tetradifon), organofosforados (dimetoato, fenitrotion, metidation) y un herbicida fenoxiácido (MCPA). Además, también se aplicaron en la parcela butocarboxim y glifosato para completar la acción de los anteriores compuestos, aunque no se incluyeron en la analítica.

A lo largo del proyecto se efectuaron varias aplicaciones de plaguicidas en la parcela. La aplicación se llevó a cabo por el Servicio de Protección de Vegetales, de la Conselleria de Agricultura y Pesca. Las épocas de aplicación y las dosis usadas fueron las habituales para

cítricos de la zona. Se usó bomba a motor para insecticidas y acaricidas, y bomba manual (mochila) para los herbicidas.

5) Fertilizantes

Las prácticas agrícolas incluyeron la aplicación de fertilizantes en tres épocas del año: primeros de marzo y mediados de junio y agosto. Los compuestos aplicados fueron: Nitrosulfato Amónico 26%, Preparado de Turba, Sulfato de hierro, Estiércol y los abonos complejos 15-15-15 y 20-10-5-2 (N-P-K-Mg).

6) Riegos

El programa de riegos se ha realizado de acuerdo a los efectuados en el resto del campo de cítricos, y según la práctica normal en la zona de riego a manta (inundación). Se llevó a cabo desde marzo hasta octubre, con una frecuencia media de 18 a 21 días en Junio, Julio y Agosto, alargándose dicho periodo en el resto de los meses, y con una dotación del orden de 8500 m³/Ha/año

7) Redes de observación

Red trimestral o zona lejana (R3), definida con un radio de 5 Km. alrededor de la parcela. En ella están incluidos 17 puntos de agua que se han controlado con carácter trimestral, tomándose muestras de agua y midiendo el nivel piezométrico.

Red semestral o zona intermedia (R2), formada por cinco puntos de control, en los cuales se han recogido muestras de agua subterránea y se ha tomado medida del nivel piezométrico cada seis meses. Los puntos que pertenecen a esta red son el 3025 - 20006, 20039, 20065, 30005 y 30015.

Red mensual o zona próxima (R1), de dos puntos acuíferos, el 3025 - 30005 y 30015, en los cuales se han tomado muestras de agua y se ha medido el nivel piezométrico con periodicidad mensual.

8) Resultados obtenidos

8.1.- Compuestos inorgánicos. Parámetros físico-químicos

ZONA SATURADA

El agua subterránea en el sector donde se ubica la parcela presenta, mayoritariamente, facies hidroquímica sulfatada bicarbonatada cálcico - magnésica

En cuanto al contenido de nitratos, la concentración es inferior a la encontrada en otros sectores del acuífero de la Plana de Castellón, ya que en este área rara vez se superan los 150 mg/l, siendo los valores más frecuentes los compendidos entre 30 y 80 mg/l.

Estos bajos valores en ión nitrato se deben a que en este sector el riego de los cultivos se realiza fundamentalmente con agua superficial procedente del Río Mijares, la cual posee concentraciones de nitratos en torno a los 5 mg/l; ésto da lugar a que el retorno de riegos produzca un cierto efecto de dilución en el agua subterránea.

Con los datos obtenidos sobre el contenido en nitratos también se puede comprobar que la concentración de este ión disminuye en profundidad en el acuífero

En áreas donde no se utiliza el agua superficial para riego o se emplea en menor medida se observa un mayor

contenido en nitratos, como ocurre en el área delimitada por los puntos acuíferos 3025 - 20006, 20031 y 20039.

En general, las concentraciones de metales pesados son muy bajas, normalmente menores de 0.1 ppm. El Zn es el que alcanza concentraciones mayores, del orden de 0.01 a 0.1 ppm, mientras que el resto de los metales raramente supera 0.05 ppm.

ZONA NO SATURADA

Los resultados analíticos obtenidos en cápsulas distintas colocadas a la misma profundidad son, en general, similares aunque se aprecian desviaciones que pueden ser justificadas por la heterogeneidad del medio y por las limitaciones inherentes a esta técnica de muestreo. En principio, parece descartable la existencia de errores analíticos apreciables.

Estas desviaciones pueden llegar a ser de mayor rango que las propias variaciones mensuales por lo que la interpretación puntual de los datos de cada uno de los tomamuestras puede resultar engorrosa y escasamente coherente. Por ello, la interpretación se ha basado en los valores medios obtenidos a partir de las muestras tomadas a la misma profundidad. Esta simplificación puede aportar buena información sobre la evolución de los diferentes iones en profundidad y a lo largo del tiempo.

De la evolución de los valores de conductividad se deduce que el agua de infiltración adquiere buena parte de sus sales en los primeros decímetros de su recorrido, de manera que los máximos valores se obtienen a 1,5 metros de profundidad, tendiendo a homogenizarse en profundidad.

La conductividad del agua de infiltración en los niveles inferiores de la zona no saturada es similar a la del acuífero, por lo que hay que admitir que la adquisición de sales tiene lugar preferentemente a lo largo de la zona no saturada y que durante el flujo lateral sólo hay que

esperar ligeras modificaciones derivadas de procesos de interacción agua - roca

La adquisición de ión cloruro tiene lugar esencialmente en los dos primeros metros y de manera más intensa durante el estiaje, debido a la mayor utilización de riego y a procesos de concentración por evaporación y posterior lixiviado.

Las concentraciones de llegada al acuífero están comprendidas entre 30 y 125 mg/l, con una distribución bastante coherente con el régimen de entradas de agua y con el efecto de la evaporación. Así, en los meses de estiaje las concentraciones son más altas, decreciendo gradualmente en los meses húmedos en los que se produce un lavado casi total.

Los aportes de nitrate, tanto por agua de riego como de lluvia son prácticamente inexistentes, por lo que la utilización de abonos nitrogenados es la única, aunque importante, fuente de nitrógeno.

La infiltración de agua durante los meses de invierno conduce a valores mínimos de nitratos a lo largo de la zona no saturada. La aplicación de compuestos nitrogenados en marzo, junio y agosto tiene reflejo inmediato en el incremento de su concentración y en el posterior desplazamiento de los frentes en profundidad, especialmente tras las dos primeras aplicaciones, lo que conduce a dispersiones muy notables en la concentración de llegada hacia el acuífero; si bien se puede estimar una concentración media del orden de 100 mg/l.

Del balance de masas se deduce que las concentraciones de sulfato de llegada al acuífero superan frecuentemente los 200 mg/l, con máximos superiores a 400 mg/l. En general, los máximos se encuentran a 2,5 metros de profundidad disminuyendo posteriormente hacia los 3,4 metros.

La aplicación de sulfatos, en forma de sulfato de hierro en Junio y de sulfato de potasio en Agosto, se refleja en los niveles superficiales pero no en la evolución del frente de sulfatos, probablemente debido a las distorsiones ocasionadas por la diferente concentración de entrada en épocas de riegos intensos y de máxima influencia de la lluvia.

El enriquecimiento de calcio tiene lugar en los primeros niveles de la zona no saturada. Por debajo de 1,5 metros, sólo tienen lugar pequeñas variaciones que, a grandes rasgos, tienden a disminuir la concentración hasta valores en torno a 200 mg/l. Esta pérdida relativa de calcio podría ser puesta en relación con procesos de cambio iónico cuya cuantificación es problemática por la escasez de datos, sobre todo los correspondientes a 1 metro de profundidad, ya que se intuye a partir de la evolución observada que los procesos de cambio iónico podrían ocurrir con mayor intensidad en los dos primeros de la zona no saturada.

El comportamiento del ión magnesio es similar al del calcio, con un notable enriquecimiento inicial que, en profundidad, se reduce, quizás debido a los procesos de intercambio iónico antes mencionados

8.2.- Plaguicidas

ESTUDIOS DE LABORATORIO

Del estudio de laboratorio sobre persistencia de plaguicidas en agua se deduce lo siguiente:

- Dicofol y Fenitrotion, son los únicos plaguicidas que desaparecen completamente durante el periodo de estudio, el primero al cabo de 4 semanas, y el Fenitrotion a las 8 semanas.

- Dimetoato y Tetradifon, disminuyen su concentración con el paso del tiempo alcanzando valores, al cabo de 12 semanas,

de alrededor del 25 y 5% de la concentración inicial respectivamente.

- Metidation, disminuye su concentración hasta aproximadamente el 60% de la inicial al cabo de 4 semanas, y persiste de este modo durante el tiempo restante.

La degradación estos plaguicidas en disolución acuosa, a lo largo de la zona no saturada y en el propio acuífero es, por tanto, una de las causas de su escasa o nula presencia en las aguas subterráneas

El estudio realizado sobre adsorción de plaguicidas en la porcelana de las cápsulas pone de manifiesto la diferencia existente entre el comportamiento de los plaguicidas OC y los OP, mostrando los primeros una clara disminución en su concentración debido al paso a través de la porcelana, mientras que entre los OP sólo parece sufrir una cierta disminución el Fenitrotion.

Esta disminución en la concentración debe ser atribuida a procesos de adsorción de los plaguicidas sobre la porcelana porosa, hecho éste que, sin lugar a dudas, hay que considerar en la determinación de residuos de plaguicidas en aguas de la ZNS.

Los ensayos en batch para el estudio de la interacción plaguicida - suelo evidencian una clara disminución en la concentración de todos los plaguicidas en disolución en contacto con el suelo. Esta disminución es más rápida en el caso de los OC, ya que al cabo de tan sólo 6 horas la concentración en disolución es alrededor del 5% de la inicial.

En el caso de los plaguicidas OP, esta disminución presenta diferencias, siendo adsorbido más rápidamente el Fenitrotion, seguido del Metidation. El Dimetoato se adsorbe en menor cuantía, siendo también el compuesto más polar de todos los estudiados. Además, tanto Fenitrotion como Metidation disminuyen su concentración quedando en valores inferiores al 10% de la concentración inicial, mientras que

el Dimetoato, alcanza el equilibrio quedando una concentración final del 50% de la inicial.

PLAGUICIDAS EN LA ZONA NO SATURADA

El Dimetoato se ha detectado a lo largo de la ZNS especialmente en los muestreos inmediatamente posteriores a la aplicación del plaguicida. Las concentraciones encontradas fueron sensiblemente mayores en los periodos húmedos, en los que el flujo vertical es más intenso.

Cabe señalar la elevada concentración (513 ug/l) de este plaguicida encontrada en el captor de 0.2 m de profundidad ocho días después de su aplicación en enero de 1991, coincidiendo con un episodio de fuertes lluvias. El frente de avance del dimetoato se desplaza con rapidez ya que se detectó incluso a 3,4 metros de profundidad en este mismo muestreo.

Como primera conclusión, se puede indicar que en condiciones adecuadas de humedad, existe un movimiento rápido de este plaguicida disuelto en el agua a través de la ZNS. Por otro lado, se observó que la concentración de Dimetoato disminuyó también rápidamente con la profundidad, debido a procesos de adsorción y/o transformación.

Al cabo de 21 días el máximo de concentración se desplazó a profundidades mayores, encontrándose entre 0.5 y 1.5 m, con valores totales de concentración menores de los que se habían obtenido en el primer muestreo. Ello indicó que, además de movimiento vertical del frente de concentración de los plaguicidas, hubo una importante pérdida de masa debida al contacto con el suelo (adsorción y/o transformación).

Pasados 45 días de la aplicación (con un régimen de lluvias similar al del muestreo anterior) el frente de máxima concentración ya alcanzó plenamente los 1.5 m.

Por último, y al cabo de tres meses, la concentración de Dimetoato disminuyó drásticamente, quedando en concentraciones del orden de 0.3-0.4 ug/l, sin observar una llegada importante de dicho compuesto a la profundidad de 3.4 m, que se encuentra próxima al nivel freático en la zona.

Con todo ello, queda establecida la alta movilidad del Dimetoato en un terreno de perfil edafológico como el que nos ocupa, la cual viene, sin duda, favorecida por su gran solubilidad en agua, persistencia (DT50=6 semanas), así como por su menor adsorción en el suelo en comparación con el resto de plaguicidas estudiados.

En el siguiente muestreo (Mayo 1991), en condiciones de humedad más baja, el movimiento de dimetoato fue más lento y las concentraciones sensiblemente inferiores, casi inapreciables en los niveles más profundos. Este comportamiento se debe atribuir a la menor velocidad de flujo, mayor tiempo de residencia, que favorece la adsorción, y mayores temperaturas, que aumentan la volatilización del plaguicida.

Los resultados obtenidos después de la aplicación de Octubre de 1991, en condiciones de humedad alta, mostraron un movimiento rápido del dimetoato, similar al registrado después de la primera aplicación.

Las bajas concentraciones encontradas en todos los muestreos efectuados a 3,4 metros de profundidad explican su no presencia en el acuífero ya que además de la disminución en su concentración a lo largo de la zona no saturada habría que añadir el efecto de su dilución en el agua del acuífero.

En cuanto al Metidation, muestra una rápida movilidad hasta 1,5 metros pero no llega a alcanzar concentraciones apreciables a profundidades mayores, debido, probablemente, a su elevada adsorción en la fase sólida. La presencia de un nivel arcilloso a partir de 1 metro de profundidad

contribuye, sin duda, a la intensificación de los procesos de adsorción.

En todos los muestreos realizados, las concentraciones encontradas son menores que las de dimetoato, lo cual se podría atribuir a su menor solubilidad en agua.

Por lo que respecta al Fenitrotion, se efectuó una única aplicación (Mayo de 1991). Tan sólo se detectó en el primer muestreo, realizado 15 días después, en valores del orden de 0.4 µg/l, y a las profundidades de 0.5 y 1.5 m, no volviéndose a detectar residuos de este compuesto en ningún muestreo posterior.

Estos resultados se deben atribuir a varios factores que afectan al comportamiento de dicho compuesto, entre ellos, su baja solubilidad en agua y su baja persistencia en disolución acuosa. Por otro lado, y quizás sea éste el factor más importante, este plaguicida sufre fuertes procesos de adsorción sobre el suelo, tal como se deduce de las experiencias realizadas en el laboratorio. Con los datos disponibles no es posible establecer el comportamiento de este plaguicida en la zona no saturada, aunque cabe deducir que difícilmente se pueden esperar concentraciones importantes en el acuífero, al menos, en áreas como la considerada en este trabajo.

9) Recomendaciones

El estudio realizado es una primera aproximación al problema del flujo de contaminantes a través de la zona no saturada. La complejidad de este tema hace que sean muchos los factores que deben tenerse en cuenta en este tipo de estudios: las características litológicas e hidrogeológicas de la zona considerada, tipo de cultivo y suelos, condiciones climáticas, problemas relacionados con el equipamiento de la parcela y funcionamiento de los captosres, características físico-químicas de los plaguicidas, etc. Por otro lado, la toxicidad de estos compuestos y su posible

afección al acuífero hacen extremadamente interesante este tipo de estudios.

De los datos obtenidos, se deduce que existe un flujo de plaguicidas, en algunos casos rápido, hacia el acuífero, que depende, en gran medida, de las características del plaguicida y de las condiciones de humedad del terreno. Entre todos los compuestos estudiados, el dimetoato parece ser el de mayor velocidad de migración, seguido del metidation. Sin embargo, no queda clara su afección al acuífero, ya que no se han detectado plaguicidas en las aguas subterráneas analizadas, aunque cabe pensar que sí ha habido una llegada de estos compuestos, aunque en concentraciones apenas apreciables. El efecto de dilución parece ser el factor primordial en la no detección de plaguicidas en las aguas subterráneas analizadas.

En la interpretación de resultados debe tenerse en cuenta la posible existencia de flujos preferenciales como consecuencia de la instalación de los captosres, lo cual produciría flujos más rápidos de los reales. Este problema, resulta difícil de solventar por la alteración del terreno que se origina al instalar los captosres.

En cualquier caso, los resultados obtenidos sirven como orientación para conocer el movimiento de los plaguicidas estudiados, pudiendo establecerse una comparación entre su distinto comportamiento.

Las diferencias en cuanto a su capacidad de adsorción en un mismo tipo de suelo, persistencia y solubilidad en agua (relacionadas con su polaridad), hacen necesario un estudio en profundidad para cada uno de los plaguicidas de interés, de modo que resulta difícil establecer conclusiones de tipo general aplicables a todos los plaguicidas. En principio, los compuestos de mayor polaridad parecen ser los más susceptibles de contaminar el acuífero, tal como se demuestra en el estudio llevado a cabo.

Parece también necesario efectuar estudios sobre contenidos de plaguicidas seleccionados en suelos a diferentes profundidades a lo largo de la zona no saturada, de modo que se puedan completar los resultados obtenidos en el agua intersticial.

Asímismo, sería deseable ampliar los estudios de laboratorio, en cuanto a persistencia y adsorción-desorción de plaguicidas en distintos tipos de suelos.

Finalmente, se debe insistir en el uso más racional de los productos fitosanitarios, atendiéndose a las recomendaciones de los Servicios de Protección de Vegetales, en cuanto a dosis y productos utilizados. Debe tenerse en cuenta también que las lluvias abundantes favorecen el flujo vertical rápido de los plaguicidas, por lo que deben extremarse las precauciones en estas épocas. En acuíferos vulnerables, deben extremarse, asímismo, las precauciones por su mayor facilidad de contaminación.

7. BIBLIOGRAFIA

7. BIBLIOGRAFIA

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. (1989). Standar methods for the examination of water and wastewater. L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, R.R. Trussell, Eds.

APARICIO, F.; DAVILA, M. (1987). Manual de productos fitosanitarios. Subdirección General de Sanidad Vegetal. Dirección General de la Producción Agraria. Madrid.

AYERS, R.S., WESTCOT, D.W. (1987). La calidad del agua en la agricultura. Estudio FAO, Riego y drenaje, n° 29. Roma.

BELTRAN, J.; HERNANDEZ, F.; MORELL, I.; NAVARRETE, P.; AROCA, E. (1993). Analysis of several pesticides along yhe unsaturated zone in an experimental citrus grove of Castellón (Spain). The Science of the Total Environment, 132.

BOE (1987), n° 163, 9 Julio. Orden de 1 de Julio de 1987 por la que se aprueban los métodos oficiales de análisis físico-químicos para aguas potables de consumo público.

BOE (1990), n° 226, 20 Septiembre. Real Decreto 1138/1990 de 14 de Septiembre por el que se aprueba la reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público.

BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL (1983). The Pesticide Manual. Charles R. Worthing Ed. 7th edition.

CANTER, L.W. (1986). Environmental impacts of agricultural production activities. Lewis Publishers, Inc. Michigan, USA.

CANTER, L.W., KNOX, R.C., FAIRCHILD, D.M. (1987). Groundwater quality protection. Lewis Publishers Inc., Michigan, USA.

CHENG, H.H., KOSKINEN, W.C. (1986). Processes and factors affecting transport of pesticides to groundwater. Evaluation of pesticides in groundwater, ACS Symposium, series 315, Washington.

FIDELIBUS, M.D.; GIMENEZ, E.; MORELL, I.; TULIPANO, L. (1992). Salinization processes in the Castellón Plain aquifer (Spain). XIIth Salt Water Intrusion Meeting. Barcelona.

GARLAND, W.L. (1987). *Handbook of Pesticides and Groundwater*. ACS Symposium Series, 315. American Chem. Society, Washington.

HERNANDEZ, F.; LOPEZ, F.J.; MEDINA, J.; BARBERA, J.C. (1987). Sulfuric acid cleanup and KOH-Ethanol treatment for confirmation of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls: application to wastewater samples. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 70 (4).

HERNANDEZ, F.; BELTRAN, J.; SANCHO, J.V. (1990). Los plaguicidas: propiedades, usos y aspectos analíticos. I. Características generales y aplicación a la Plana de Castellón. *Phytoma*, 17.

HERNANDEZ, F.; BELTRAN, J.; SANCHO, J.V. (1991). Multiresidue determination of several pesticides used for citrus pest control in groundwater samples. B3, 3rd Workshop on Chemistry and Fate of Modern Pesticides, September 4-6, RIVM, Bilthoven, The Netherlands.

HERNANDEZ, F.; BELTRAN, J.; SANCHO, J.V. (1993). Study of multiresidue methods for the determination of selected pesticides in groundwater. *The Science of the Total Environment*, 132.

IGME (1982). Estudio de los acuíferos costeros de la provincia de Castellón. Propositiones para la optimización de la gestión integral de sus recursos hidráulicos.

IGME (1987). Atlas Hidrogeológico de la Provincia de Castellón.

ITGE (1989). Planas de Castellón y Sagunto. Serie Manuales de Utilización de Acuíferos.

ITGE (1989). Estudio de la contaminación por pesticidas de las aguas subterráneas en España. Proyecto para la realización de estudios de contaminación de acuíferos por actividades agrícolas, industriales y urbanas.

NAVARRETE, P.; JIMENEZ, J.R.; AROCA, E.; BELTRAN, J.; ESTELLER, M.V.; HERNANDEZ, F.; MORELL, I. (1991). Experimental approach to monitoring the presence and movement of pesticides in unsaturated zone and groundwater. VIII International Conference "Chemistry for Protection of the Environment". Lublin, Poland. September.

PESTICIDE ANALYTICAL MANUAL (1989). Method for chlorophenoxy acids and pentachlorophenol. FDA, Vol. 1. April, 28.

WELLS, M.J.M.; MICHAEL, J.L. (1987). Reserved-phase solid-phase extraction for aqueous environmental sample preparation in herbicide residue analysis. *J. Chromatogr. Sci.*, 25.