



MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Instituto Geológico
y Minero de España



MINISTERIO
DE MEDIO AMBIENTE

CONFEDERACIÓN
HIDROGRÁFICA
DEL SEGURO
OFICINA DE
PLANIFICACIÓN
HIDROLÓGICA



Región de Murcia
Consejería de Turismo
y Ordenación del Territorio

**ESTUDIO HIDROGEOLÓGICO
DE LA UNIDAD VEGA MEDIA Y BAJA DEL SEGURO
Tomo XIII**

ANEJO 10. INVESTIGACIÓN DE PLAGUICIDAS

ÍNDICE GENERAL DE TOMOS

TOMO I	MEMORIA
TOMO II	ANEJO 1. INVENTARIO DE PUNTOS DE AGUA (1)
TOMO III	ANEJO 1. INVENTARIO DE PUNTOS DE AGUA (2)
TOMO IV	ANEJO 2. LITOLOGÍA Y GEOMETRÍA DEL ACUÍFERO. CARTOGRAFÍA HIDROGEOLÓGICA (1)
TOMO V	ANEJO 2. LITOLOGÍA Y GEOMETRIA DEL ACUÍFERO. CARTOGRAFÍA HIDROGEOLÓGICA (2)
TOMO VI	ANEJO 3. FUNCIONAMIENTO HIDRODINÁMICO
TOMO VII	ANEJO 4. CARACTERÍSTICAS HIDRODINÁMICAS: ENSAYOS
TOMO VIII	ANEJO 5. RECARGA DEL ACUÍFERO
TOMO IX	ANEJO 6. EXPLOTACIÓN Y USOS DEL AGUA
TOMO X	ANEJO 7. HIDROQUÍMICA
TOMO XI	ANEJO 8. PROSPECCIÓN GEOFÍSICA
TOMO XII	ANEJO 9. EVALUACIÓN DE SUPERFICIES AGRÍCOLAS EN LAS VEGAS MEDIA Y BAJA DEL SEGURA CON IMÁGENES DE SATELITE LANDSAT ETM+
TOMO XIII	ANEJO 10. INVESTIGACIÓN DE PLAGUICIDAS
TOMO XIV	ANEJO 11. MODELO DE FLUJO SUBTERRÁNEO

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCION

2. ESTADO DEL ARTE

3. ASPECTOS GENERALES DEL AREA DE ESTUDIO

3.1. RASGOS HIDROGEOLOGICOS

3.2. ACTIVIDADES AGRICOLAS

4. RED DE OBSERVACION Y CAMPAÑAS DE MUESTREO

5. HIDROQUIMICA GENERAL DEL AREA DE ESTUDIO

6. ESTUDIO DE PLAGUICIDAS

6.1. UTILIZACIÓN DE PLAGUICIDAS EN EL ÁREA DE ESTUDIO

6.2. SELECCIÓN DE PLAGUICIDAS

6.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS

6.4. RESULTADOS OBTENIDOS

6.5. CRITERIOS DE CALIDAD

7. ENSAYOS DE ADSORCION EN SUELOS

8. CONCLUSIONES

9. RECOMENDACIONES

10. BIBLIOGRAFIA

INDICE DE TABLAS

- 1 Puntos de la red de muestreo
- 2 Herbicidas de uso más frecuente en el área de estudio
- 3 Insecticidas, acaricidas y fungicidas de uso más frecuente en el área de estudio
- 4 Propiedades físico-químicas de los plaguicidas seleccionados
- 5 Condiciones instrumentales optimizadas para la determinación de residuos de plaguicidas por LC-MS-MS
- 6 Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Julio 1ª campaña (12-14/07/2000)
- 7 Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas superficiales (río Segura). Julio 1ª campaña (12-14/07/2000)
- 8 Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Julio 1ª campaña, segundo muestreo (25/07/2000)
- 9 Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Septiembre 2ª campaña (24/09/2000)
- 10 Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas superficiales, río Segura. Septiembre 2ª campaña (24/09/2000)
- 11 Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Septiembre 2º campaña. Muestras tomadas por el IGME-Murcia
- 12 Resumen de los resultados obtenidos en la determinación de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas de Murcia (año 2000). Número de total de muestras analizadas 60
- 13 Resumen de los resultados obtenidos en la determinación de residuos de plaguicidas en aguas superficiales del río Segura (año 2000). Número de total de muestras analizadas 6
- 14 Puntos en los que se supera el límite de 0.5 microg/l para la suma de concentraciones de los plaguicidas encontrados
- 15 Puntos en los que se supera el límite de 0.1 microg/l para distintos compuestos
- 16 Suma de las concentraciones de plaguicidas en aguas superficiales (microg/l)
- 17 Características físico-químicas de los suelos estudiados
- 18 Propiedades físico-químicas de los plaguicidas seleccionados. Resultados obtenidos en los estudios de adsorción (ensayos de adsorción en batch a 24 horas)
- 19 Propiedades físico-químicas de los plaguicidas seleccionados.

Resultados obtenidos en los estudios de adsorción (ensayos de adsorción en batch a 7 días)

- 20 Resultados correspondientes a K_f , n y coeficiente de correlación obtenidos mediante análisis de regresión de las isothermas de Freundlich (ensayos de adsorción en batch a 24 horas)
- 21 Resultados correspondientes a K_f , n y coeficiente de correlación obtenidos mediante análisis de regresión de las isothermas de Freundlich (ensayos de adsorción en batch a 7 días)
- 22 Valores de las constantes K_f , K_d y K_{oc} para la ecuación de adsorción de Freundlich, y un ajuste lineal por mínimos cuadrados, respectivamente, con un periodo de adsorción de 24 horas.
- 23 Valores de las constantes K_f , K_d y K_{oc} para la ecuación de adsorción de Freundlich, y un ajuste lineal por mínimos cuadrados, respectivamente, con un periodo de adsorción de 7 días.

INDICE DE FIGURAS

- 1 Localización de la zona de estudio y del área contaminada
- 2 Mapa de isoconductividades. Campaña Julio 2000
- 3 Mapa de isocontenidos de cloruros. Campaña Julio 2000
- 4 Mapa de isocontenidos de sulfatos. Campaña Julio 2000
- 5 Mapa de isocontenidos de calcio. Campaña Julio 2000
- 6 Mapa de isocontenidos de nitratos. Campaña Julio 2000
- 7 Mapa de isocontenidos de magnesio. Campaña Julio 2000
- 8 Diagrama de flujo para la determinación de plaguicidas en agua mediante SPE-LC-MS-MS
- 9 Esquema SPE-LC-MS-MS
- 10 Esquema del procedimiento analítico utilizado para la determinación de glifosato y AMPA en muestras de agua
- 11 Esquema de un sistema cromatográfico con columnas acopladas
- 12 Cromatograma LC-LC-FD ($\lambda_{exc} = 263 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 317 \text{ nm}$) correspondiente a un patrón de glifosato de 200 microg/l
- 13 Cromatogramas seleccionados LC-MS-MS obtenidos para la muestra de agua superficial SW M52 (fecha de muestreo 13-07-2000)
- 14 Cromatogramas seleccionados LC-MS-MS obtenidos para patrones de plaguicidas de concentración 0.1 microg/l (0.1 ppb)
- 15 Cromatogramas seleccionados LC-MS-MS obtenidos para la muestra de agua subterránea GW M3 (fecha de muestreo 25-07-2000)
- 16 Cromatogramas LC-MS-MS obtenidos para patrones de plaguicidas de concentración 0.1 microg/l (0.1 ppb)
- 17 Cromatogramas LC-MS-MS obtenidos para la muestra de agua subterránea GW M40 (fecha de muestreo 24-09-2000)
- 18 Cromatogramas LC-MS-MS obtenidos para patrones de plaguicidas de concentración 0.1 microg/l (0.1 ppb)
- 19 Cromatogramas LC-MS-MS obtenidos para la muestra de agua superficial SW M51 (fecha de muestreo 24-09-2000)
- 20 Cromatogramas LC-MS-MS obtenidos para patrones de plaguicidas de concentración 0.1 microg/l (0.1 ppb)
- 21 Cromatograma LC-LC-FD de la muestra de agua subterránea GW M13 (fecha de muestreo 24-09-2000) en la que se detecta glifosato a un nivel de concentración de 0.6 ppb.
- 22 Cromatograma LC-LC-FD de un patrón de glifosato de 1 ppb

- 23 Cromatograma LC-LC-FD de la muestra de agua superficial SW M2 (fecha de muestreo 12-07-2000) en la que se detecta AMPA a un nivel de concentración de 1.7 ppb.
- 24 Cromatograma LC-LC-FD de la muestra de agua superficial SW M2 (fecha de muestreo 12-07-2000) fortificada con 2 ppb de AMPA
- 25 Cromatograma LC-LC-FD de un patrón de AMPA de 1ppb
- 26 Cromatograma LC-LC-FD de la muestra de agua superficial SW M2 (fecha de muestreo 24-09-2000) en la que se detecta glifosato (2 ppb) y AMPA (2.5 ppb)
- 27 Cromatograma LC-LC-FD de un patrón de glifosato (1 ppb) y AMPA (1 ppb)
- 28 Puntos en los que se supera el límite de 0.5 microg/l para la suma de concentraciones de plaguicidas encontrados
- 29 Puntos en los que se supera el límite de 0.1 microg/l para algún fungicida
- 30 Puntos en los que se supera el límite de 0.1 microg/l para algún herbicida
- 31 Puntos en los que se supera el límite de 0.1 microg/l para algún insecticida
- 32 Isotermas de adsorción para el insecticida metomilo obtenidas mediante experimentos en batch en muestras de suelo
- 33 Isotermas de adsorción para el fungicida carbendazima obtenidas mediante experimentos en batch en muestras de suelo
- 34 Isotermas de adsorción para el herbicida MCPA obtenidas mediante experimentos en batch en muestras de suelo
- 35 Isotermas de adsorción para el herbicida terbacilo obtenidas mediante experimentos en batch en muestras de suelo
- 36 Isotermas de adsorción para el herbicida terbutilazina obtenidas mediante experimentos en batch en muestras de suelo
- 37 Isotermas de Freundlich para el insecticida metomilo
- 38 Isotermas de Freundlich para el fungicida carbendazima
- 39 Isotermas de Freundlich para el herbicida MCPA
- 40 Isotermas de Freundlich para el herbicida terbacilo
- 41 Isotermas de Freundlich para el herbicida terbutilazina

1. INTRODUCCIÓN

El presente Anejo corresponde a los resultados de la investigación sobre plaguicidas en las aguas subterráneas de la Vega Media del Segura (Murcia), realizada en el marco de la colaboración establecida para esta actividad entre el Instituto Geológico y Minero de España y el Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales de la Universitat Jaume I de Castellón (UJI).

El interés de la investigación radica, por una parte, en la carencia de información sobre la presencia de plaguicidas en aguas subterráneas y, por otra, en establecer relaciones de dependencia entre las características hidrogeológicas y la movilidad de plaguicidas en áreas de intensa actividad agrícola.

Existe alguna información sobre la presencia de plaguicidas en aguas superficiales pero muy escasa en aguas subterráneas; sin embargo, en los últimos años se aprecia un considerable interés en esta temática, lo que unido a la mejora de los métodos de análisis (especialmente en cuanto a sensibilidad, selectividad y posibilidades de identificación), comienza a proporcionar información si no suficiente al menos relevante y, desde luego, indicadora de que se trata de un ámbito en el que es necesario efectuar mayores esfuerzos. Durante años se ha creído que los procesos de adsorción y degradación que los plaguicidas sufren en el suelo y la zona no saturada eran suficientemente intensos como para reducir drásticamente su movilidad y evitar su presencia en los acuíferos; sin embargo, trabajos recientes (Muñoz, et al, 1998; Costa et al., 1998; Elvira et al, 1998) y otras investigaciones realizadas por la Universitat Jaume I en el ámbito valenciano o en colaboración con la Universitat Politècnica de Catalunya, han puesto de relieve que la presencia de plaguicidas en aguas subterráneas, lejos de ser hechos aislados se ha convertido en algo usual y que debe ser contemplado con preocupación dada la toxicidad de la mayoría de los compuestos involucrados.

En consecuencia, se puede afirmar que la investigación realizada es pionera en su campo y representa uno de los más significativos esfuerzos para el conocimiento de la afección de plaguicidas a las aguas subterráneas en el ámbito territorial español (Aragón et al., 2001).

Por otra parte, el estudio del comportamiento de algunos plaguicidas en suelos y zona no saturada (Beltrán et al. 1991, 1993, 1995a, 1995b, 1995c; Hernández et al, 1991, 1993, 1998; Navarrete et al, 1991, 1992, 1998; Morell y Candela, 1998; Alvarez-Benedí et al, 1998) ha proporcionado la metodología necesaria para justificar la movilidad de estos compuestos.

Los ensayos de laboratorio sirven de apoyo a los datos reales obtenidos en los análisis de aguas y ayudan a interpretar si la presencia de plaguicidas en las aguas se puede explicar y predecir basándose en los datos generados en la literatura científica, así como en las experiencias de laboratorio.

2. ESTADO DEL ARTE

La amplia utilización de los plaguicidas, principalmente en la agricultura, contribuye a la presencia de estos compuestos tóxicos en el medio ambiente, ya que, salvo pocas excepciones como la nicotina y piretrinas, no se encuentran en el medio ambiente de forma natural. De este modo, la existencia de plaguicidas en la atmósfera, suelo, aguas y alimentos se debe atribuir a la actividad humana.

Entre los diferentes tipos de contaminantes orgánicos existentes en la actualidad, posiblemente son los plaguicidas los que han recibido mayor atención. Su demostrada toxicidad y elevado uso en todo el planeta, así como las posibilidades de contaminación de distintos tipos de muestras (suelos, aguas, aire, productos alimentarios, etc) son, sin duda, las causas de su carácter prioritario como contaminantes a controlar. Presentan, además, un importante riesgo de bioacumulación a lo largo de la cadena trófica, llegando a alcanzar, en ocasiones, concentraciones alarmantes en los últimos eslabones de la misma (mamíferos). Por otro lado, algunas de estas sustancias muestran una elevada persistencia en el medio ambiente, debido a su lenta degradabilidad, por lo que pueden llegar a detectarse residuos hasta varios años después de haber sido aplicado el producto.

A pesar de ello, son todavía muchas las lagunas existentes y existe una evidente carencia de datos sobre su presencia en el medio ambiente, especialmente en aguas subterráneas, ya que la mayor parte de los esfuerzos se han dedicado al campo de los alimentos, siendo habitual encontrar programas de control de residuos de plaguicidas en producto agroalimentarios, tanto a nivel nacional como en las Comunidades Autónomas.

La problemática de los plaguicidas en aguas subterráneas sigue siendo, en la actualidad, una de las más desconocidas por diversos motivos que se irán discutiendo a lo largo de esta introducción. La dificultad de analizar estos compuestos a los bajos niveles de concentración exigidos por la legislación europea, el problema añadido que supone el control del elevado número de productos de transformación y metabolitos que pueden aparecer en las aguas, y la carencia de listas prioritarias de pesticidas a controlar en las distintas áreas de interés, son quizás las razones que, en principio, pueden indicarse como más importantes.

Entre los distintos tipos de plaguicidas usados en la actualidad, los herbicidas se encuentran entre los más problemáticos por su aplicación directa al suelo y por sus mayores posibilidades de contaminar las aguas subterráneas. Además, son muy numerosos los herbicidas existentes en la actualidad, presentando estructuras químicas muy diversas, lo cual complica extremadamente el análisis de estos compuestos al nivel de residuos, y, por tanto, su control en las muestras de interés. A esto debe añadirse el hecho de que muchos de los herbicidas más usados son altamente polares, e incluso iónicos, con lo que su determinación a los bajos niveles exigidos por la legislación resulta francamente dificultosa. Tal es el caso del glifosato, los herbicidas fenoxiácidos como MCPA o el Mecoprop, la bentazona, bromoximil, algunos metabolitos de las triazinas, etc, para los que muchas veces se requiere la aplicación de técnicas de análisis especiales haciendo uso de acoplamiento tipo LC-LC (Sancho et al, 1994, 1996a, 1996b; Hernández et al, 1998, 2000; Hogendoorn, 1999).

Un informe publicado por la Comisión de la Comunidad Europea indica cuáles son los plaguicidas más utilizados en Dinamarca, Francia, Alemania, Reino Unido, Grecia, Holanda, Italia, España y Suecia (Fielding et al., 1992). En este informe se propone una lista prioritaria de plaguicidas, en la que se incluyen compuestos usados en cantidades superiores a las 50 toneladas por año y que además estén clasificados como de movilidad intermedia o alta. En principio, se considera que estos plaguicidas son los que mayores probabilidades presentan de contaminar las aguas subterráneas y hacia ellos se deberían dirigir los esfuerzos para controlar sus niveles en suelos y aguas. La movilidad de estos plaguicidas se estimó en este caso a través del índice GUS (Gustaffson, 1989), que permite de forma aproximada y orientativa predecir la posibilidad de que un plaguicida contamine las aguas subterráneas.

Se deduce de este estudio que prácticamente ya no se utilizan a gran escala compuestos organoclorados y organofosforados, siendo sustituidos ahora por compuestos mucho más polares, como triazinas, clorofenoxiácidos, fenilureas y una variedad de compuestos de estructura muy compleja. Así mismo, cabe indicar que la inmensa mayoría de los compuestos reflejados en el estudio se utilizan como herbicidas, aplicados directamente al suelo, por lo que son contaminantes potenciales de las aguas subterráneas.

También es interesante la "lista negra" de contaminantes prioritarios elaborada por la Unión Europea. En ella se incluyen 39 plaguicidas, cuyo control en las aguas se

considera prioritario. En esta lista no se incluyen productos de transformación (PT), a pesar del interés ambiental que tiene este tema. Al respecto, la Directiva de la UE establece un límite máximo para plaguicida individual y productos relacionados en aguas potables, aunque no deja claro qué son "productos relacionados", que podrían definirse como aquellos PT que también son tóxicos. En algunos casos, estos PT llegan a ser más tóxicos que los plaguicidas originales, como ocurre con el fenitrooxon (del fenitrotion), 1-naftol (del carbaril) y etilentiourea (ETU) (del maneb). El límite máximo fijado por la UE en aguas potables es de 0.1 microg/l por plaguicida individual. Se trata de una medida muy estricta, con lo que los métodos analíticos actuales todavía deben ser mejorados para una gran variedad de plaguicidas si se desea cumplir con esta Directiva. Así, los métodos analíticos deben cumplir una serie de requisitos que se indican en la Directiva más reciente 98/83/EG, y que básicamente se resumen en unos límites de detección extremadamente bajos (0.025 ppt), recuperaciones entre 75 y 125% y desviaciones estándar máximas (precisión) del 12.5%. Cabe señalar que en la mayoría de los países no existen límites máximos claramente establecidos para aguas subterráneas, adoptándose en general el mismo criterio que para aguas potables. La Directiva comunitaria también establece un límite de 0.5 ppb para plaguicidas totales, difícil de cumplir, a menos que se asuma arbitrariamente un número máximo de plaguicidas a analizar.

Un ejemplo que sirve para ilustrar la complejidad que presenta el control de plaguicidas en aguas es el amplio programa de control de residuos de plaguicidas y metabolitos en agua subterránea de abastecimiento público llevado a cabo en USA. Se trata del National Pesticide Survey (NPS). En él se contempla el análisis de 101 plaguicidas y 25 productos de transformación (además de los nitratos). Para analizar todos estos compuestos se deben aplicar 7 métodos diferentes de análisis, de los cuales cinco son métodos EPA y dos son métodos específicamente desarrollados para este fin (Barceló, 1997).

La selección de los plaguicidas a controlar se realizó basándose en criterios como: amplio uso, solubilidad en agua mayor de 30 mg/l, vida media frente a la hidrólisis superior a 25 semanas, compuestos que hayan sido detectados en anteriores ocasiones

Diversos informes recogen los plaguicidas más habitualmente detectados en la UE (Fielding et al, 1992; Health Council of the Netherlands, 1996). En general, cabe destacar la presencia de triazinas (como la simazina, atrazina, cianazina o

terbutilazina), herbicidas fenoxiácidos (como el 2,4-D, MCPA, mecoprop, diclorprop, o 2,4,5-T), u otros tipos de herbicidas como el bromacilo o las fenilureas diuron y linuron. También son frecuentes los desinfectantes del suelo (dicloropropeno) y los nematocidas (aldicarb y oxamilo), los cuales se encuentran muchas veces por encima de 0.1 microg/l. En Estados Unidos, se han detectado hasta 132 plaguicidas y PTs. Los compuestos más habituales han sido aldicarb y sus PTs, carbofuran, atrazina, simazina y metribuzina, oxamilo y metomilo, diuron y linuron, alachlor y metolachlor, entre otros (Health Council of the Netherlands, 1996). En general, todos los productos detectados en los programas de control presentan movilidad media-alta en el suelo y zona no saturada.

La preocupación por la posible presencia en las aguas de los productos de transformación de los plaguicidas está aumentando en los últimos años, ya que su movilidad y posibilidades de contaminar las aguas son generalmente mayores que las de los plaguicidas de partida. Así, estudios recientes llevados a cabo por el US Geological Survey indican la presencia cada vez más frecuente de metabolitos de plaguicidas en aguas subterráneas (Haaser, 1994; Kol, 1996).

Es importante, dada la compleja problemática ambiental y toxicológica que presentan los plaguicidas, disponer de criterios adecuados para investigar su presencia y sus efectos sobre el medio ambiente. Los factores más importantes a tener en cuenta son su grado de utilización, junto los datos de toxicidad disponibles, la migración previsible en suelos y aguas, su persistencia en el medio ambiente, y el hecho de que hayan sido detectados en programas de control anteriores.

Los niveles encontrados en estudios previos efectuados por Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales de la Universitat Jaume I de Castellón (UJI), en aguas superficiales de la Comunidad Valenciana hacen más que aconsejable acometer un plan detallado de control de plaguicidas en aguas de esta Comunidad Autónoma de Murcia. El carácter fuertemente agrícola de esta región y el uso masivo de los plaguicidas son razones poderosas para llevar a cabo un cuidadoso control de los niveles de residuos de plaguicidas, no sólo en las aguas superficiales sino también en las subterráneas. Aunque éstas últimas están más protegidas frente a la contaminación por la barrera natural que supone el suelo y la zona no saturada, no cabe ni mucho menos descartar su posible contaminación, especialmente por herbicidas y algunos insecticidas polares de gran movilidad en los suelos. Compuestos como las triazinas, aldicarb, glifosato, MCPA, fenilureas, etc, pueden llegar a

contaminar las aguas subterráneas en acuíferos especialmente vulnerables. A todos ellos hay que añadir sus productos de transformación (DEA, DIA, HA, aldicarb sulfoxido y sulfona, AMPA, fenoles, etc), que, en general, son más móviles que los compuestos de partida. Estudios recientes llevados a cabo por nuestro grupo de investigación citado, en la población de Villareal, han demostrado la existencia de diversos plaguicidas en sus aguas subterráneas, destacando compuestos como bromacilo, terbacilo, pirimicarb, metil-azinfos, simazina, terbutilazina y terbutrina (Hernández et al, 1999).

Es importante destacar el hecho de que no existe un programa de vigilancia de residuos de plaguicidas en las aguas subterráneas, en el ámbito de todo el territorio nacional, lo cual no deja de ser preocupante si se tiene en cuenta la importancia que la agricultura tiene en España. Parece evidente que, tanto por la importancia socio-económica del sector agrícola español como por nuestra climatología, las cantidades de plaguicidas usadas sean lo suficientemente importantes como para generar preocupación. Datos recientes del INIA indican que el consumo de plaguicidas en España se encuentra entre los más altos de Europa, especialmente en zonas como la Comunidad Valenciana (García Baudín, 2000). Por otro lado, en casi todos los informes a los que hemos tenido acceso se muestran datos de niveles de plaguicidas en aguas subterráneas de países como Reino Unido, Alemania, Francia, Dinamarca, Italia, Noruega,... pero lamentablemente esa información, o no existe en España, o está muy dispersa y poco contrastada. Un ejemplo de esta falta de información es el informe de 1997 sobre la presencia de plaguicidas en aguas de países de la UE, elaborado por la Universidad de Bremen (Isenbeck-Schröter et al, 1997), en el que tampoco figuran datos de España. En este informe se concluye que el número de sustancias detectadas en las aguas subterráneas es muy limitado, en comparación con aguas superficiales, pero que esto ha sido debido, sin duda, a que se han analizado muy pocos compuestos en este tipo de muestras. Así mismo, se prevé un aumento sustancial en el número de detecciones a medida que se vaya disponiendo de nuevos métodos de análisis, especialmente en el caso de los productos de transformación. Finalmente, se indica que la mejor forma de reducir la contaminación por plaguicidas en las aguas es la disminución y la mejora de sus usos en la agricultura, para lo cual es fundamental respetar las buenas prácticas agrícolas. En cuanto a las estrategias para el control en aguas, el informe pone como ejemplo el caso británico, en el que antes de establecer el espectro de sustancias a controlar, se llevó a cabo un estudio muy detallado del uso de plaguicidas en la zona estudiada,

insistiendo, una vez más, en que el número y frecuencia de las detecciones dependen del espectro de sustancias analizadas.

Para terminar, parece necesario dedicar aunque sólo sea unas líneas a la problemática analítica de la determinación de residuos de plaguicidas en aguas. En este sentido, ya se han indicado anteriormente los requisitos exigidos por la Directiva Europea 98/83/EG, en cuanto a precisión, exactitud y sensibilidad de los métodos analíticos, pero debe recordarse la evolución vertiginosa de las técnicas analíticas en los últimos años. Así, la implantación de la técnica LC-MS y especialmente, del acoplamiento LC-MS-MS, ha abierto enormes posibilidades en el campo de compuestos más polares y habitualmente difíciles de analizar a bajos niveles de concentración. Es precisamente esta técnica la que, desde nuestro punto de vista, tiene mayor futuro en análisis de aguas, pues permite la determinación de residuos de plaguicidas (a niveles de ppt) sin apenas tratamiento de muestra, lo que disminuye drásticamente las posibilidades de error asociadas a la etapa de preparación de muestra. De modo que en el proyecto que aquí se presenta, una parte muy importante del mismo se dedicará al desarrollo de métodos de análisis para plaguicidas seleccionados basados en LC-MS-MS.

3. ASPECTOS GENERALES DEL ÁREA DE ESTUDIO

3.1. RASGOS HIDROGEOLOGICOS

La zona objeto de Estudio está localizada en su totalidad en la Vega Media del Segura (Figura 1), tramo de las vegas tradicionales de dicho río localizado en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia y comprendido entre el azud de La Contraparada (límite Vega Alta-Media) y el límite con la Comunidad Valenciana (provincia de Alicante).

Desde el punto de vista hidrogeológico, el acuífero de la Vega Media (206 km²) corresponde a un gran depósito aluvial plio-cuaternario de hasta 300 m de espesor, que representa la prolongación estructural hacia el Nordeste de la gran fosa tectónica del valle del Guadalentín, enmarcada entre relieves béticos y/o miopliocenos. El muro del conjunto acuífero está constituido por un Mioceno margoso. El relleno aluvial está formado por gravas, gravillas y arenas, con intercalaciones arcillosas y limosas cuya proporción con respecto a los tramos más permeables aumenta en el sentido de aguas abajo, y constituye una unidad o sistema acuífero, mono, bi o multicapa, según el tramo de que se trate, relativamente bien diferenciado respecto a sus formaciones limítrofes laterales (acuíferos béticos de la Cresta del Gallo, Orihuela, etc.) y aguas arriba (acuífero multicapa del Bajo Guadalentín), tanto desde el punto de vista litológico como en cuanto a su hidrodinamismo subterráneo, aunque desde luego no se trata de límites estancos. El límite aguas abajo, bastante más impreciso que el anterior, está representado por una ramificación progresiva, con degradación cuantitativa (disminución del espesor, de la permeabilidad y, por tanto, de la productividad de las correspondientes captaciones) y cualitativa (mineralización creciente del agua), del conjunto permeable, constituido fundamentalmente por niveles de gravas. Habitualmente, se considera que el límite aguas abajo del conjunto detrítico monocapa coincide aproximadamente con la transversal Espinardo/Murcia-Beniaján/Torreagüera.

En líneas generales, se pueden diferenciar dos tramos acuíferos: un tramo somero, de carácter libre, compuesto por arenas, arcillas y limos, de características hidrodinámicas mediocres y tradicionalmente muy ligado al río Segura y a la densa red de acequias y azarbes y un tramo profundo, semiconfinado, compuesto por paquetes de gravas más o menos lavadas, de tamaño medio, separados por niveles arcilloso-

limosos, que, según el sector de la Vega Media del Segura, constituye un acuífero monocapa, bi o multicapa.

La recarga principal del conjunto acuífero se produce por retornos de riegos, infiltración en cauces e infiltración de lluvia. Las posibles entradas por pérdidas en acequias y azarbes, alimentación lateral subterránea procedente del conjunto detrítico del Bajo Guadalentín y desde el acuífero de la Vega Alta son escasas. En la zona limítrofe entre las Vegas Alta y Media, el aluvial de la Vega Alta queda reducido a un estrecho "cañón", disminuyendo drásticamente la sección de paso del agua subterránea, lo que da lugar a que la mayor parte del flujo se descargue hacia el río Segura. Por su parte, en régimen natural las formaciones dolomíticas de la unidad Cresta del Gallo se descargaban lateralmente hacia el conjunto detrítico de la Vega Media; sin embargo, en algunos años la sobreexplotación a que está sometido el acuífero dolomítico ha hecho descender los niveles de tal forma que se ha invertido el flujo subterráneo natural, y es el acuífero de la Vega Media el que ha recargado lateralmente al de la unidad Cresta del Gallo.

Por su parte, la descarga se produce por drenaje hacia el río Segura y los azarbes, por bombeos en pozos y sondeos y de forma subterránea a través del impreciso límite aguas abajo del sistema. Normalmente, la explotación por bombeo ha venido siendo poco importante en relación con los recursos y reservas explotables del sistema, salvo en situaciones excepcionales, como ocurrió durante los periodos de sequía que tuvieron lugar en 1983-1984 y 1992-1995. En los años hidrológicos 1994/95 a 2000/01 la explotación por bombeo ha estado comprendida entre 12 y 24 hm³/año.

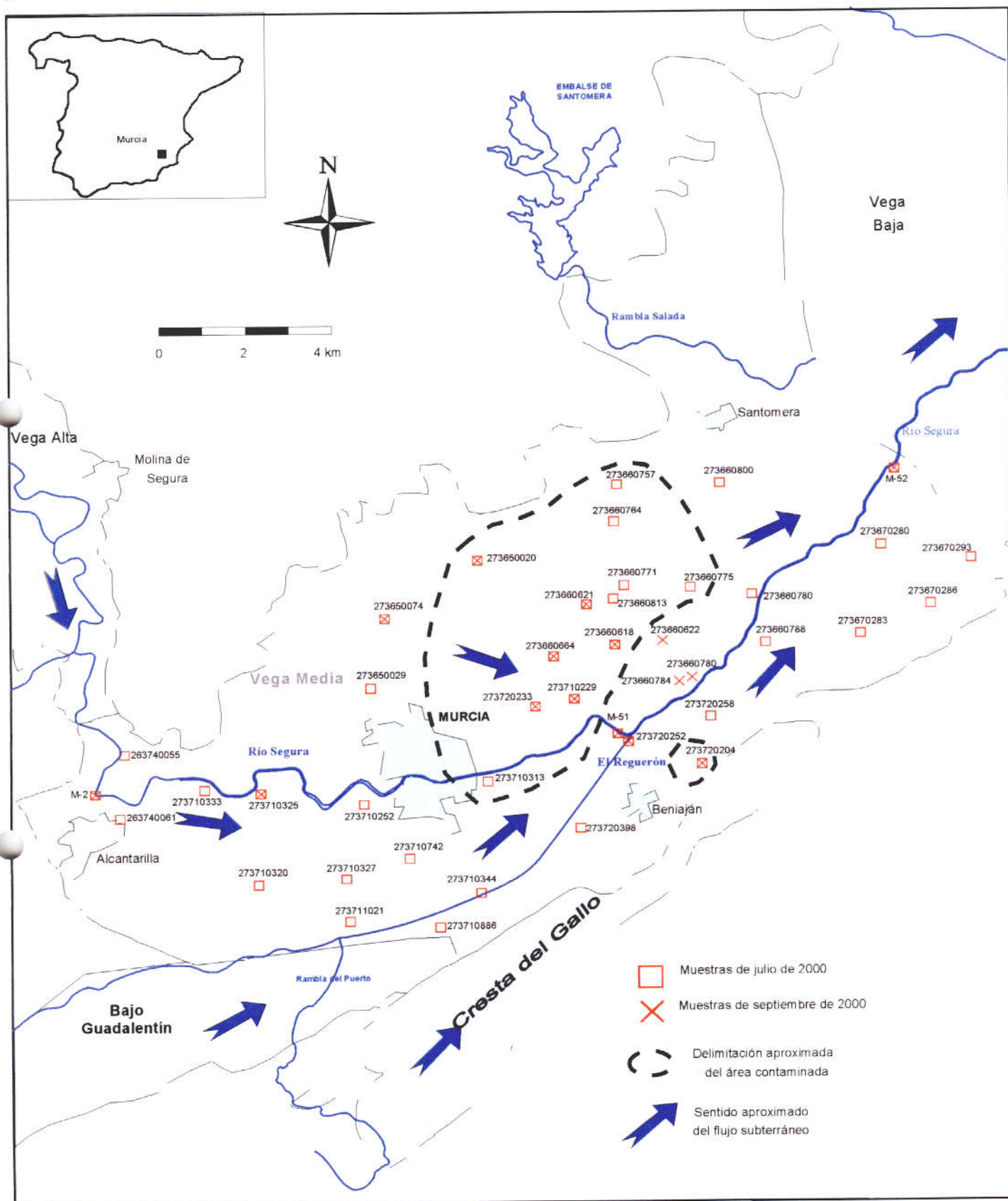
3.2. ACTIVIDADES AGRÍCOLAS

La superficie de cultivo en el acuífero supera las 11000 ha (más del 50% de la superficie total), de las que más del 90% corresponde a cultivos de regadío (Gumiel et al, 2001). Los cítricos, principalmente limoneros, son el cultivo dominante con más del 70% y el resto corresponden a y hortalizas y minoritariamente a frutales. La técnica de riego utilizada es, casi exclusivamente, por inundación, con dotaciones brutas del orden de 6500-8500 m³/ha/año para los cítricos y de 5500 m³/ha/año para las hortalizas. La procedencia del agua de riego es esencialmente del río Segura (desembalses para riegos tradicionales), aunque se complementa con extracciones de

agua subterránea y con la reutilización de aguas residuales con grado variable de depuración.

Las prácticas agrícolas incluyen, naturalmente, la aplicación de elevadas dosis de fertilizantes y gran número de plaguicidas (insecticidas, acaricidas, fungicidas y herbicidas, esencialmente). El uso de insecticidas se incrementa desde primavera a finales de otoño, mientras que los fungicidas se aplican preferentemente en otoño y principios de invierno.

Figura 1. Localización de la zona de estudio y del área contaminada.



4. RED DE OBSERVACIÓN Y CAMPAÑAS DE MUESTREO

El diseño de la red de observación se ha realizado de acuerdo a criterios hidrogeológicos y territoriales. Consta de 42 puntos (39 captaciones y 3 muestras de aguas superficiales), cuya distribución se muestra en la **Figura 1**, que han sido seleccionadas prioritariamente en función de la posibilidad de ofrecer identificaciones positivas, esto es, que captasen los niveles acuíferos más superficiales y que presentasen menores espesores de la zona no saturada. Naturalmente, la red incluye algunos puntos que no cumplen estas condiciones con objeto de que la investigación no estuviera sesgada en su diseño y de que se extendiese a toda el área de estudio, y en todo caso al mayor número posible de zonas con amplia utilización de productos fitosanitarios. Requisito imprescindible para la selección de puntos ha sido que se conociera con cierto detalle tanto sus características constructivas como litológicas.

Se han realizado dos campañas de muestreo, la primera en julio de 2000, coincidiendo con la época de máxima aplicación de plaguicidas, y la segunda en septiembre del mismo año. En la primera campaña, más general, se tomaron 37 muestras en captaciones, mientras que en la segunda se seleccionaron únicamente los puntos de muestreo de mayor contaminación (13 muestras), con el fin de confirmar los resultados de la primera campaña en cuanto a presencia de plaguicidas. No se pretende estudiar la posible evolución de los niveles de plaguicidas a lo largo del tiempo, pues ello requeriría un seguimiento mucho más exhaustivo, que quedaría fuera de los objetivos iniciales de la investigación.

Asimismo, se han muestreado aguas superficiales en tres puntos a lo largo del cauce del río Segura, tanto en la campaña de julio como en la de septiembre.

En cualquier caso, tanto las operaciones de muestreo como de conservación de las muestras ha seguido un protocolo riguroso hasta el momento de la realización de los análisis. En la **tabla 1** se relacionan los puntos muestreados con indicación de las siglas correspondientes, la equivalencia de los códigos del IGME y otras equivalencias, la toponimia y las coordenadas UTM. Las siglas GW corresponden a muestras de agua subterránea, y las siglas SW corresponden a muestras de agua superficial.

Tabla 1. Puntos de la red de muestreo.

Sigla	Código IGME	Toponimia	X	Y	Jul-2000	Sept-2000
GW-M1	236740061	Hero (sondeo 4 bis)	657500	4204700	X	
GW-M3	273650020	Los Ritos	665750	4207950	X	X
GW-M4	273650029	Estrella Levante	663270	4207950	X	
GW-M5	273650033		661870	4209100		
GW-M6	273650074	Churra	663600	4209700	X	X
GW-M7	273660618	Llano de Brujas	668905	4209010	X	X
GW-M8	273660621	Brazal de la Cueva	668255	4210025	X	X
GW-M9	273660622	Vda. Juanas	670005	4209115		X
GW-M9					X	X
GW-M10	273660664	Casillas	667495	4208725	X	X
GW-M11	273660742	Monteagudo	666450	4209920		
GW-M12	273710017		666890	4202628		
GW-M13	273710229	Gasolinera	667965	4207650	X	
GW-M14	273710252	Cítricos Murcia	663110	4205020	X	
GW-M15	273710313	Acequia Alfande	665970	4205580	X	
GW-M16	273710320	Pozo Gálvez	660685	4203015	X	
GW-M17	273710325	Los Comunes	660745	4205305	X	X
GW-M18	273710327	Porche Morata	662700	4203150	X	
GW-M19	273710333	Molino del Batán	659450	4205400	X	
GW-M20	273710344	Reguerón 1	665800	4202780	X	
GW-M21	273710421	El Duende	660027	4206300		
GW-M22	273710433	P. del Piqueras	662300	4206510		
GW-M23	273710493	Nonduermas	659315	4204050		
GW-M24	273710656	Torrecaudoc	665835	4204065		
GW-M25	273710742	Junto parcela exp. Patiño	664155	4203660		
GW-M26	273710886	Sto. Angel	664855	4201915	X	
GW-M27	273720204	Rambla	670900	4206000	X	X
GW-M28	273720233	Los 3 brazales	667070	4207465	X	X
GW-M29	273720237	Motor Ambrosio	669600	4205300		
GW-M30	273720252	La Machacanta	669212	4206563	X	X
GW-M31	273720258	Cola de Benicotó	671100	4207200	X	
GW-M32	273660784	Los Zambudios	670385	4208080		X
GW-M33	273660780	Los Locos	672010	4210280	X	
GW-M34	273660775	Acequia Nueva	670630	4210460	X	
GW-M35	273720398	Beniaján (Tiñosa)	668100	4204400	X	
GW-M36	273660788	Los Felipes	672370	4209060	X	
GW-M37	273711021	Rotonda	662780	4202075	X	
GW-M38	273660771	Los Coloraos	669125	4210495	X	
GW-M39	273660764	Tablacho	668900	4212100	X	
GW-M40	273660757	Campillo I	669010	4213060	X	
GW-M41	273670283	Tabala	674550	4209270	X	
GW-M42	273670282	El Clarín	673900	4208920		
GW-M43	273670280	Huerta Beniel	675030	4211490	X	
GW-M44	273670293	Zeneta	677100	4211150	X	
GW-M45	273660526	Sª Orihuela	671800	4217000		
GW-M46	273660800	Azarbe Merancho	671330	4213070	X	
GW-M47	263740055	Fca. La Pólvora	657600	4206300	X	
GW-M48	273670286	Zoster S.A.	676160	4210000	X	
GW-M49	273710742	Parcela I			X	
GW-M50	273660813	Parcela II			X	
SW-M2		Río Segura, Ermita Alcantarilla	656932	4205309	X	X
SW-M51		Río Segura, Previa confluencia Reguerón (Rincón de Gallego)	668967	4206766	X	X
SW-M52		Río Segura, Beniel	675568	4213400	X	X

5. HIDROQUIMICA GENERAL DEL AREA DE ESTUDIO

Paralelamente a los muestreos de agua para el análisis de plaguicidas, se tomaron muestras para determinar las principales características hidroquímicas del área de estudio.

Los valores de conductividad de las aguas del acuífero están normalmente comprendidos entre 2000 y 6500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En la **figura 2**, que representa las líneas de isoconductividades, se puede observar que, en general, en la margen izquierda del río Segura se encuentran los valores más bajos, incluso ligeramente inferiores a 2000 y que sólo hacia el borde noroccidental del acuífero se llegan a superar los 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Por el contrario, en la margen derecha los valores son normalmente superiores, con máximos del orden de 6500 al este de la población de Alcantarilla y al sudeste de Santomera.

Las **figuras 3 y 4** muestran las líneas de isocontenidos en cloruros y sulfatos, respectivamente. En ambos casos, pero sobretudo en el caso de los sulfatos, la geometría de las líneas es coherente con las de conductividad y, dado que el ión sulfato es claramente predominante sobre el cloruro, es decir, que las aguas son de facies sulfatada, se puede pensar que sea el ión sulfato el principal responsable de la salinización que afecta al acuífero. La distribución espacial de este ion muestra que en la margen izquierda los valores están comprendidos entre 500 y 1000 mg/l mientras que en la margen derecha se superan normalmente los 1000 mg/l, con valores frecuentes en torno a 1500-2000 mg/l y máximos de 3000 mg/l al sur de la localidad de Santomera.

Con los datos actuales, poco se puede decir acerca del origen del sulfato, en primera aproximación relacionado con las aguas de recarga; sin embargo, la distribución del ión calcio (**figura 5**), que no guarda relación suficientemente estrecha con los sulfatos, hace sospechar que, posiblemente de manera notable, el origen de los sulfatos esté ligado a las actividades agrícolas, concretamente a la aplicación de fertilizantes sulfatados. No obstante, esta es una hipótesis que no puede ser corroborada sin realizar estudios más detallados, que se escapan del objetivo de este informe.

Llaman la atención los relativamente bajos valores de nitratos encontrados, que raramente superan los 100 mg/l y sólo lo hacen en el sector noroccidental del acuífero (figura 6), mientras que en el resto del acuífero apenas superan los 50 mg/l. En principio, una explicación podría ser la de que la recarga principal del acuífero procede de los retornos de riegos que se efectúan con aguas de buena calidad de los embalses de cabecera del Segura.

En la figura 7 se observan los isocontenidos en magnesio, que presenta valores muy elevados, con una media cercana a 250-300 mg/l. La distribución espacial es coherente con la de los sulfatos por lo que, en primera aproximación, se podría invocar una fuente común para ambos iones, relacionada con procesos de disolución de dolomita, presente en los relieves del borde meridional del acuífero.

Como conclusión general, se puede afirmar que existen notables diferencias entre dos sectores correspondientes, aproximadamente, a las márgenes derecha e izquierda del río Segura, respectivamente. En la margen derecha, las aguas son claramente sulfatadas magnésicas o cálcico-magnésicas, con valores de conductividad comprendidos entre 3000 y 6500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que en la margen izquierda son sulfatadas-cloruradas cálcico-magnésicas, con conductividades comprendidas entre 2000 y 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Llaman la atención las elevadas concentraciones de sulfatos y magnesio, especialmente en la margen derecha, cuya presencia puede estar relacionada con diversos factores cuya evaluación queda fuera de los objetivos de este trabajo, pero que deberían ser objeto de estudios más detallados. Se apuntan como posibles contribuciones de estos iones la recarga diferencial desde los acuíferos de borde, en los que se puede esperar procesos de disolución incongruente de dolomita, la aplicación de fertilizantes (en el caso de los sulfatos), y la naturaleza de las aguas de riego, que son de alta salinidad, incluidas las aguas residuales eventualmente utilizadas.

Como se verá más adelante, existe cierta coincidencia espacial entre la presencia de niveles más altos de plaguicidas y las mayores concentraciones de nitratos, hecho que en sí mismo no puede considerarse como definitorio de procesos comunes pero que su estudio puede constituir una línea de trabajo prometedora.

En conclusión, los rasgos hidroquímicos del área investigada resultan interesantes y parece conveniente abordar con mayor profundidad su estudio, con énfasis en los aspectos relacionados con la convergencia de orígenes de salinidad. Probablemente, la incorporación a la investigación de algunos iones minoritarios (bromuro, yoduro, estroncio y litio) así como análisis isotópicos (boro, azufre, oxígeno) pueda ayudar a comprender mejor los rasgos hidrogeoquímicos del área.

En lo que se refiere a las aguas superficiales, los parámetros hidroquímicos son muy variables en función de la procedencia del agua, es decir, de la importancia relativa de los vertidos de aguas residuales así como de los desembalses. En general, en las muestras analizadas en la campaña de julio la conductividad está comprendida entre 4000 y 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, los sulfatos en torno a 1000 mg/l y los cloruros alrededor de 700 mg/l. En las mismas muestras tomadas en el mes de septiembre tanto la conductividad como las concentraciones iónicas son del orden de la mitad, ya que la regulación por embalses del caudal y la gran cantidad de vertidos procedentes de las industrias y núcleos urbanos situados aguas abajo de los mismos condicionan mucho la calidad del agua del río, cuya carga contaminante sufre, además de las oscilaciones y variaciones propias del tipo de aguas residuales que las originan, los procesos de dilución de dichos vertidos por efectos del desembalse de las aguas del propio río o las procedentes del trasvase Tajo - Segura, cuya hidroquímica es totalmente diferente a la propia de la cuenca, por lo que no se puede realizar una interpretación de los mismos sino sólo intentar conocer los efectos sobre el acuífero en las diferentes relaciones acuífero - río tanto en la vega media como en la vega baja, cuyo estudio no es objeto de la presente investigación.

Figura 2-Mapa de Isoconductividades
Julio 2000

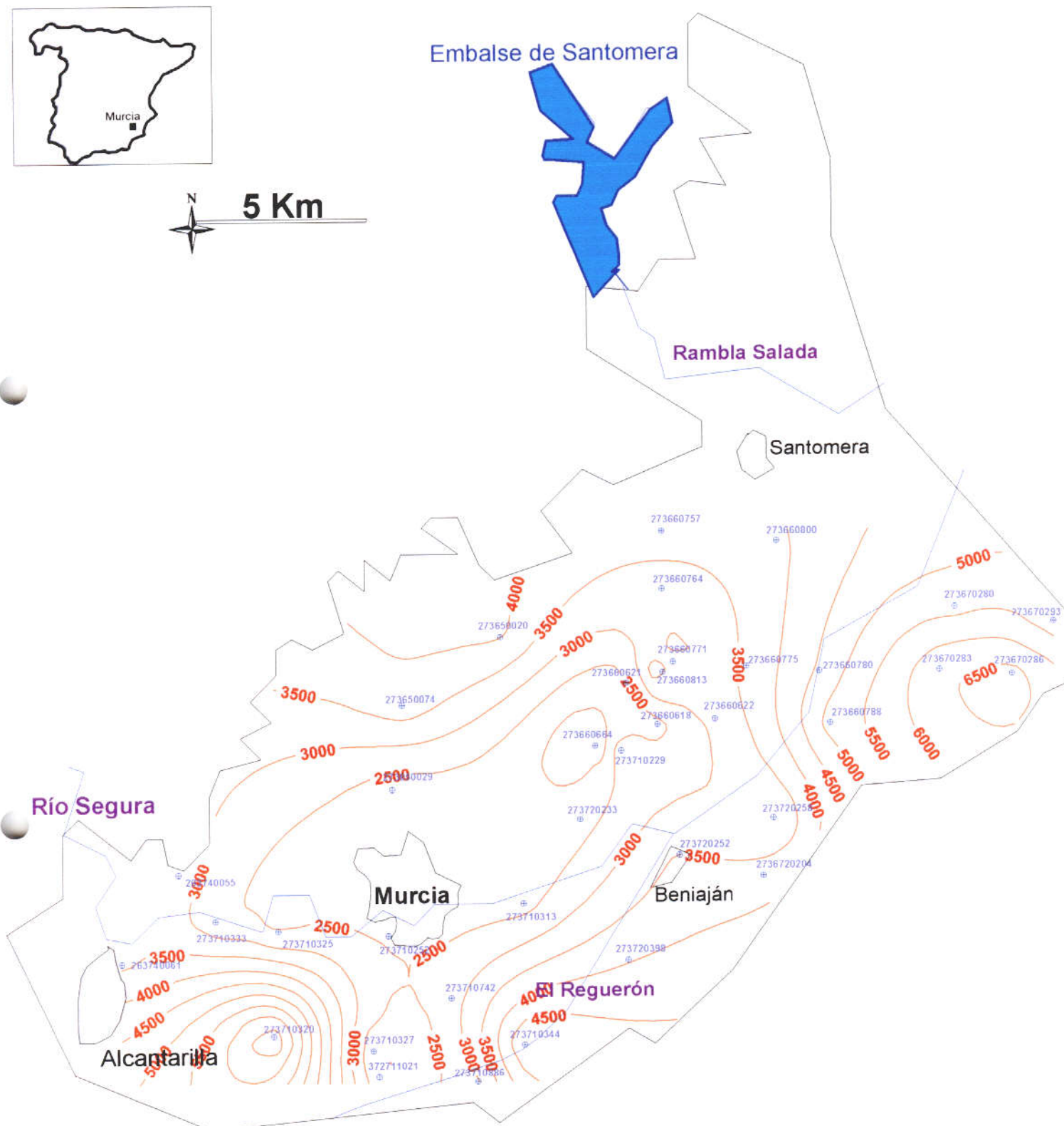


Figura 3-Mapa de Isocontenido en Cloruro (mg/L)
Julio 2000

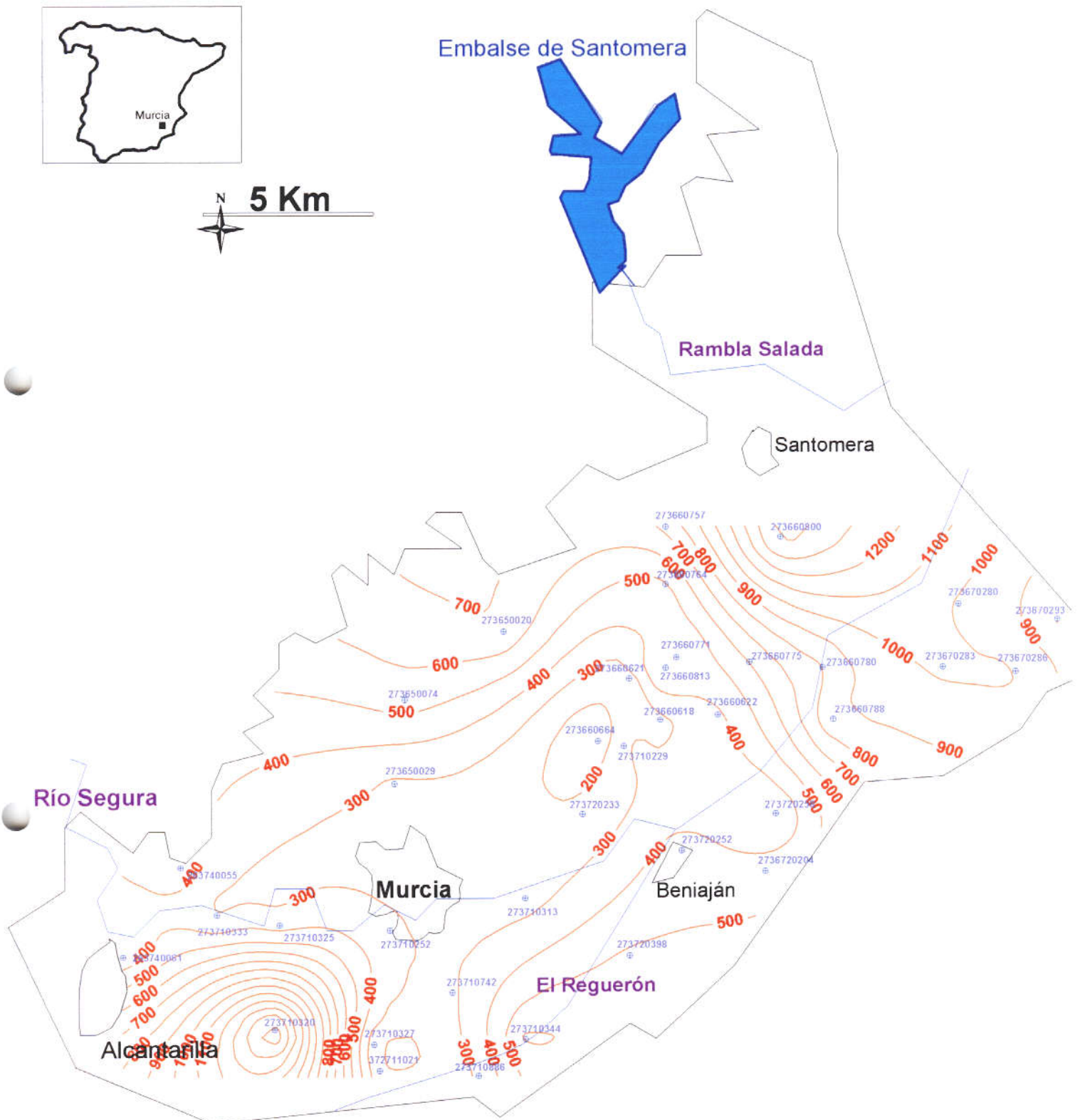


Figura 4-Mapa de Isocontenido en Sulfato (mg/L)
Julio 2000

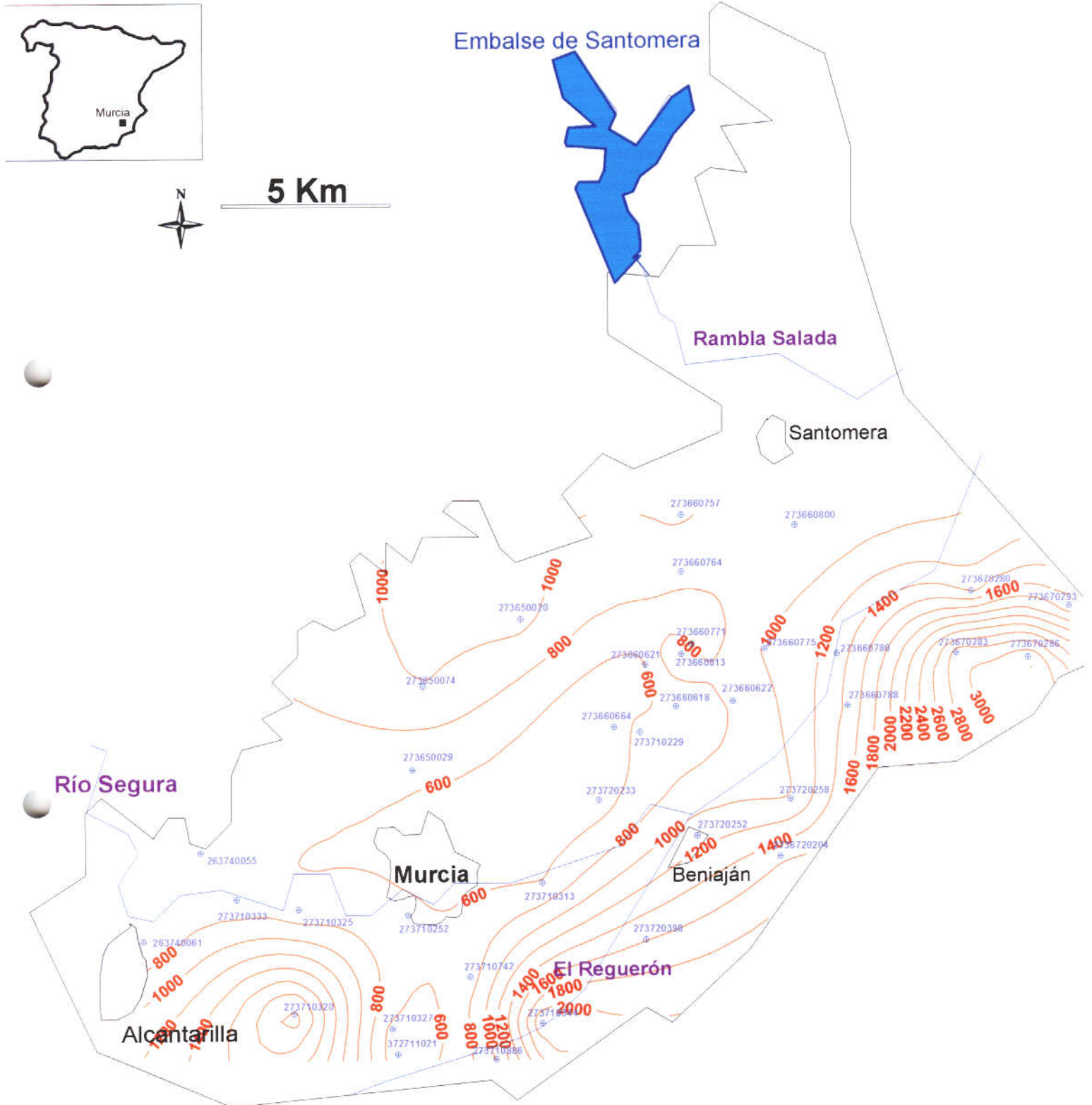


Figura 5-Mapa de Isocontenido en Calcio (mg/L)
Julio 2000

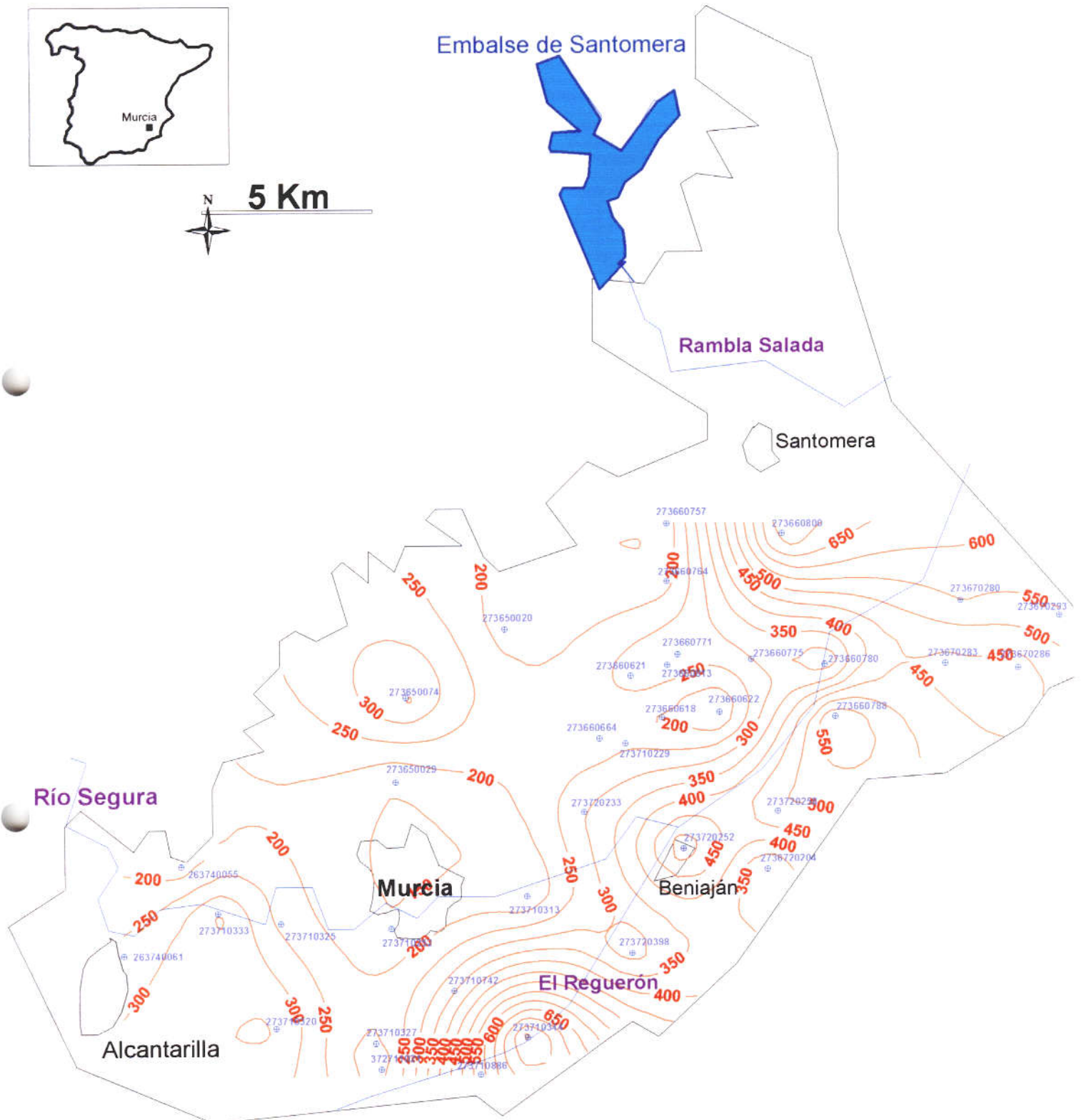


Figura 6-Mapa de Isocontenido en Magnesio (mg/L)
Julio 2000

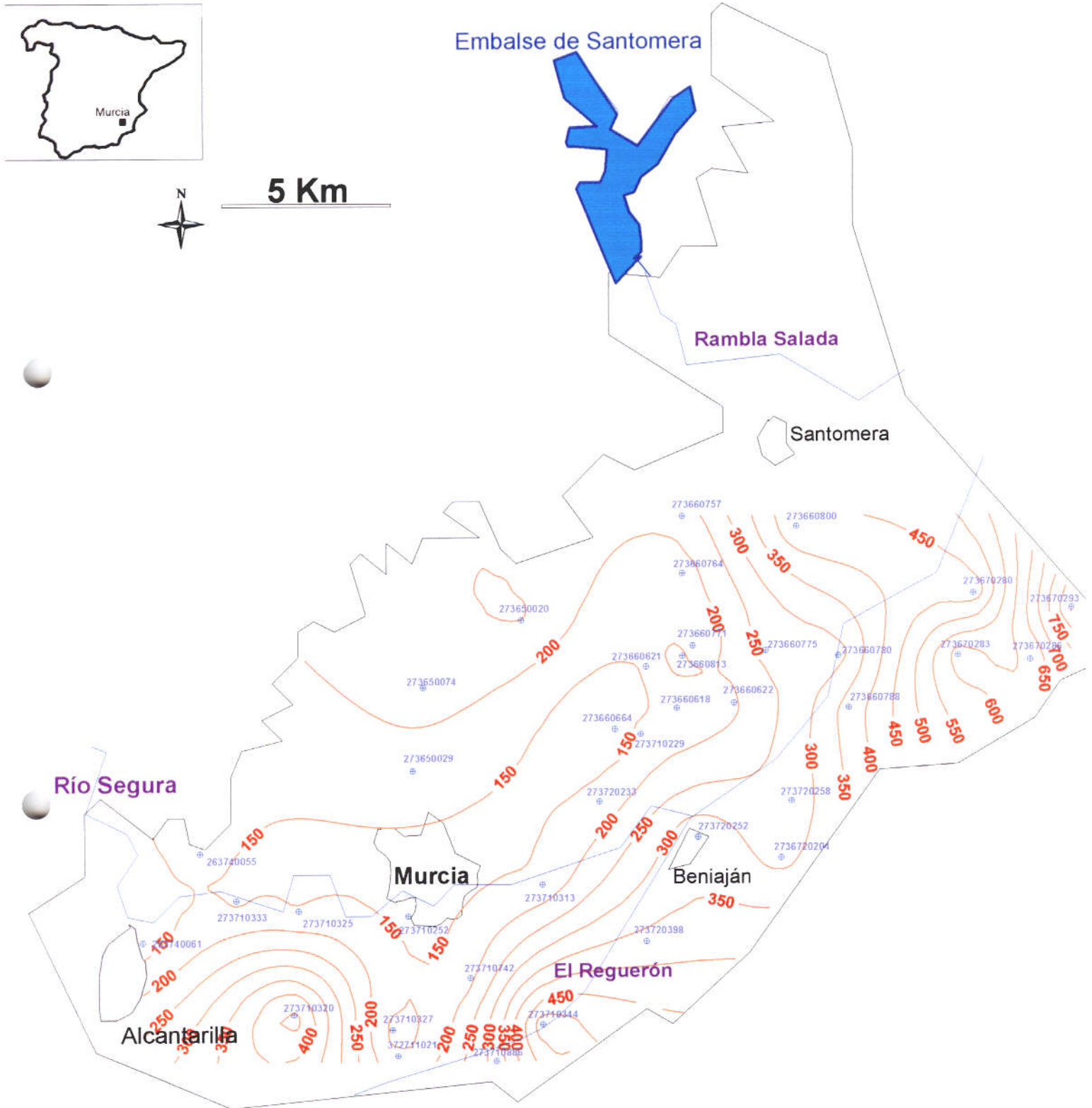
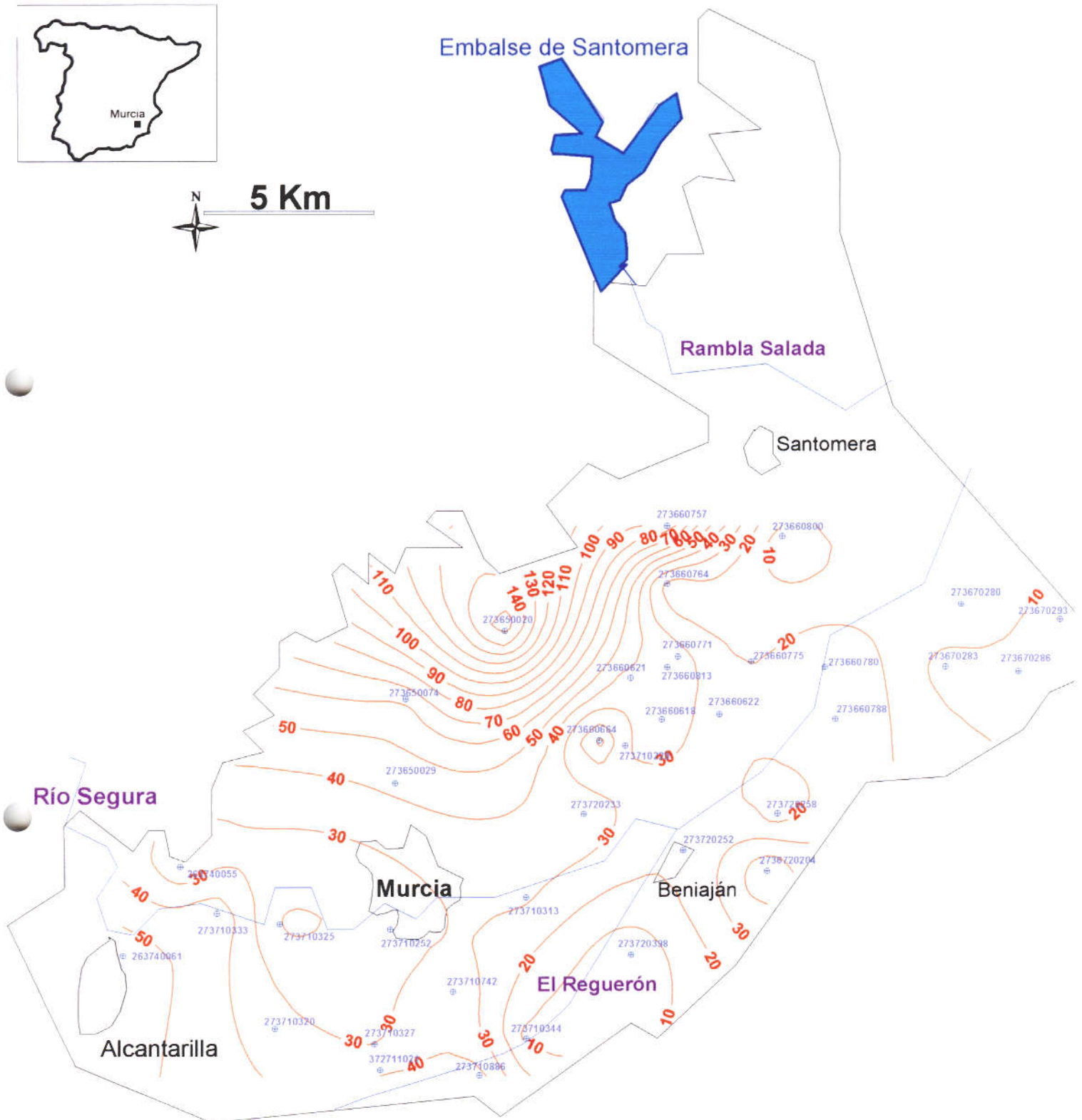


Figura 7-Mapa de Isocontenido en Nitrato (mg/L)
Julio 2000



6. ESTUDIO DE PLAGUICIDAS

6.1. UTILIZACIÓN DE PLAGUICIDAS EN LA ZONA DE ESTUDIO

En las **Tablas 2 y 3** se muestra la información recogida sobre el grado de uso en la zona de Murcia, para un cierto número de plaguicidas de aplicación frecuente en la agricultura mediterránea. Dicha información ha sido proporcionada por la Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente de la Comunidad Autónoma de Murcia

Tabla 2. Herbicidas de uso más frecuente en el área de estudio

PLAGUICIDA	TIPO	FRECUENCIA USO*
Simazina	Triazina	1
Terbutilazina	Triazina	1
Terbutrina	triazina	1
Terbumetona	triazina	1
Bromacilo	Uracilo	1
Terbacilo	Uracilo	1
Diuron	Fenilurea	1
Glifosato	Fosfonico	3
MCPA	Fenoxiácido	2
Fluazipop	Ariloxifenoxi	1
Fluoroxipir	Ariloxifenoxi	0-1
Molinato	Tiocarbamato	0
Tiobencarb	Tiocarbamato	0
Pendimetalina	Anilina	1

* Frecuencia de uso: 0: nada-casi nada; 1: poco; 2: bastante; 3: muy usado

Además del glifosato, que es posiblemente el herbicida más utilizado en la zona de Murcia, también se aplica frecuentemente el herbicida el paracuat, solo o en mezcla con dicuat.

También son productos de aplicación frecuente en la zona el glufosinato y oxifluorfen.

Tabla 3. Insecticidas, acaricidas y fungicidas de uso más frecuente en el área de estudio

PLAGUICIDA	TIPO	APLICACIÓN	FRECUENCIA USO*
Metil-azinfos	Fosforado	Insecticida	2
Dimetoato	Idem	Idem	2
Metidation	Idem	Idem	2
Clorpirifos	Idem	Idem	3
Malation	Idem	Idem	2
Metil pirimifos	Idem	Idem	1
Metil clorpirifos	Idem	Idem	1-2
Mecarbam	Idem	Idem	1
Diazinon	Idem	Idem	1
Quinalfos	Idem	Idem	1
Benfuracarb	Carbamato	Idem	1
Carbosulfan	Idem	Idem	1
Carbofuran	Idem	Idem	1
Etiofencarb	Idem	Idem	1-2
Pirimicarb	Idem	Idem	2
Metiocarb	Idem	Idem	2-3
Oxamilo	Idem	Idem	1
Diflubenzuron	Benzoilurea	Idem	1
Flufenoxuron	Idem	Idem	2
Hexaflumuron	Idem	Idem	2
Lufenuron	Idem	Idem	1-2
Imidacloprid	Nitroguanidin	Idem	2-3
Buprofezin	Tiadiazina	Idem	1-2
Hexitiazox	Carboxamida	Acaricida	1-2
Tebufenpirad	Carboxamida	Acaricida	0
Piridaben	Piridazinona	Acaricida	1
Piridafention	Fosforado	Acaricida	1
Piriproxifen		Mimetizador de hormona juvenil	1
Carbendazima	Benzimidazol	Fungicida	2-3

* Frecuencia de uso: 0: nada-casi nada; 1: poco; 2: bastante; 3: muy usado

Otros productos bastante utilizados (2) son: fenitrotion, fention, triclofon, tetradifon, dicofol, clortalonil, captan, mancoceb, propineb y piretrinas.

En menor medida (1): acefato, acrinatrin, endosulfan, metomilo, abamectina y etil fosfito de aluminio.

6.2. SELECCIÓN DE PLAGUICIDAS

La imposibilidad de aplicar métodos de análisis multi-residuo de tipo universal, capaces de analizar todos los plaguicidas que pudieran estar presentes en una muestra, obliga a realizar una selección previa de los plaguicidas objeto de control.

De acuerdo a la información proporcionada por la Comunidad Autónoma de Murcia referente a los compuestos más utilizados (**Tablas 2 y 3**) se han seleccionado para su análisis los siguientes compuestos, indicando en letra cursiva algunos de sus productos de transformación, que también han sido analizados en las aguas.

Fungicidas

Carbendazima (*2-Aminobenzimidazol*)

Herbicidas

Simazina, (*DIA*), Terbutilazina (*DIA*), Terbutrina, Terbumetona, Bromacilo Terbacilo, Diuron (*3,4-dicloroanilina*), MCPA (*4-Cl-2-Metilfenol*), Fluazifop, Fluoroxipir, Molinato, Tiobencarb, Pendimetalina, Glifosato (*AMPA*) y Fomesafen

Insecticidas

Pirimicarb, Oxamilo, Metomilo, Carbofuran (*Carbofuran-3-OH*, *Carbofuran-7-PhOH-3CO*, *Carbofuran-3-CO*), Etiofencarb, Metiocarb, Carbosulfan (*Carbofuran y metabolitos*), Dimetoato, Clorpirifos (*TCP*), Metil-Clorpirifos (*TCP*), Fenitrothion (*3-metil-p-nitrofenol*), Metil-Azinfos, Quinalphos, Metidation, Diazinon, Mecarbam, Malation, Fention Metil-Pirimifos, Imidacloprid (*Acido 6-cloronicotínico*), Diflubenzuron (*4-Cloroanilina*, *Acido difluorobenzoico*), Buprofezin y Piriproxifen

Acaricidas

Piridafention, Tebufenpirad, Hexitiazox y Piridaben

De todos ellos, los más utilizados, según la Consejería de Agricultura, son los que aparecen subrayados.

En la **Tabla 4** se muestran algunas de las principales propiedades físico-químicas de los plaguicidas seleccionados, como son la solubilidad en agua (S_w), sus coeficientes de adsorción en suelos (K_{oc}) y los coeficientes de partición en octanol-agua (K_{oc} ($\log p$)), (este último es una medida indicativa de la polaridad del plaguicida). Los valores indicados en la Tabla se han tomado de la distinta bibliografía existente y son interesantes para evaluar la mayor o menor movilidad de plaguicidas en el medio ambiente agua/suelo, pues su comportamiento en este medio depende, en gran medida, de las propiedades de plaguicida, principalmente su polaridad y solubilidad en agua, además del tipo de suelo y de factores climatológicos y/o ambientales.

Tabla 4. Propiedades físico-químicas de los plaguicidas seleccionados

Plaguicida	Sw (mg/l)*	Koc	Kow (log P)
Carbendazima	8	200-250	1.38 (pH 5)
Simazina	6.2	103-277	2.1
Terbutilazina	8.5	162-278	3.21
Terbutrina	22	2000	3.65
Terbumetona	130	37.5-158	3.04
Bromacilo	700	32	1.88 (pH 5)
Terbacilo	710	55	1.91
Diuron	42	480	2.85
MCPA	734	1000 E	0.46 (pH 5)
Fluazifop	1	5700	3.18
Fluoroxipir	91	-	-1.24
Molinato	880	190	2.88
Tiobencarb	30	3170	3.42
Pendimetalina	0.3	5000	5.18
Glifosato	11600	100 E /24000 E	< -3.4
Fomesafen	> 600	34-164	2.9 (pH 1)
Pirimicarb	3000	-	1.7
Oxamilo	280000	25	-0.44 (pH 5)
Metomilo	57900	72	0.093
Carbofuran	320	22	1.52
Etiofencarb	1800	-	2.04
Metiocarb	27	300 E	3.08
Carbosulfan	351	22	-
Dimetoato	23800	16.2-52	0.704
Clorpirifos	1.4	6070	4.7
Metil-Clorpirifos	2.6	-	4.24
Fenitrotion	21	1174-1069	3.5
Metil-Azinfos	28	1000	2.96
Quinalphos	17.8	-	4.44
Metidation	200	761-311	2.2
Diazinon	60	1000 E	3.3
Mecarbam	< 1000	-	-
Malation	145	1800	2.75
Fention	4.2	1500	4.84
Metil-Pirimifos	8.6	1000 E	4.2
Imidacloprid	610	-	0.57
Diflubenzuron	0.08	10000	3.89
Buprofezin	0.9	-	4.3
Piriproxifen	400 g/Kg(hexano)	-	-
Piridafention	100	-	3.2
Tebufenpirad	2.6	1380-4930	4.61
Hexitiazox	0.5	6200	2.53
Piridaben	0.012	-	6.37

* *Sw*: solubilidad en agua a 20°C. *E* indica un valor estimado. *Koc*: coeficiente de adsorción para carbono orgánico. *Kow*: coeficiente de partición octanol – agua (expresado en log)

6.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS

Se ha aplicado un método multi-residuo que permite la identificación y cuantificación de más de 50 compuestos, incluidos varios productos de transformación. Se basa en la preconcentración "on-line" de la muestra de agua seguida de la separación de los compuestos por HPLC usando finalmente como sistema de detección (interfase electrospray) la espectrometría de masas en tandem (SPE/LC-MS/MS). Con un volumen de muestra inferior a 5 ml se consiguen límites de cuantificación inferiores a 0.025 microg/l para la mayoría de los compuestos investigados. La precolumna utilizada es de tipo polimérico (PRP-1) y la columna analítica es Nucleosil C18. El espectrómetro de masas es un MicroMass Quattro LC (Hernández et al., 2001).

Además del método multi-residuo, se ha aplicado un método específico para el herbicida glifosato, así como su metabolito AMPA, basado en HPLC con columnas acopladas, previa derivatización con FMOC para dar el correspondiente derivado fluorescente (LC-LC/FAD) (Sancho et al., 1996).

A continuación se indican las principales características de los métodos analíticos aplicados

1) Determinación de Residuos de Plaguicidas en Aguas por preconcentración en línea acoplada a cromatografía líquida con espectrometría de masas en tandem (SPE-LC-MS-MS)

Fundamento

Un volumen conocido de agua filtrada se acidifica con ácido fórmico y se inyecta en el sistema de Extracción en Fase Sólida-Cromatografía Líquida-Espectrometría de masas en Tandem (SPE-LC-MS/MS).

Los analitos se preconcentran en una precolumna y se transfieren a la columna analítica dónde se separan y son analizados monitorizando una transición concreta para cada plaguicida.

El diagrama de flujo utilizado para la determinación se muestra en la **Figura 8**.

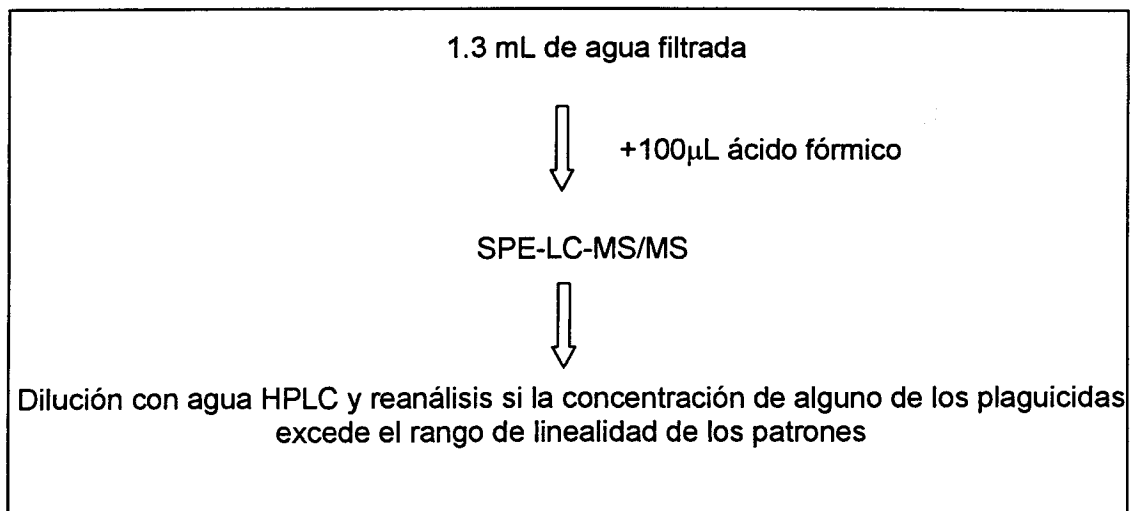


Figura 8. Diagrama de flujo para la determinación de plaguicidas en agua mediante SPE-LC-MS-MS

Parte Experimental

- Diseño

El esquema del sistema SPE-LC-MS-MS se muestra en la Figura 9.

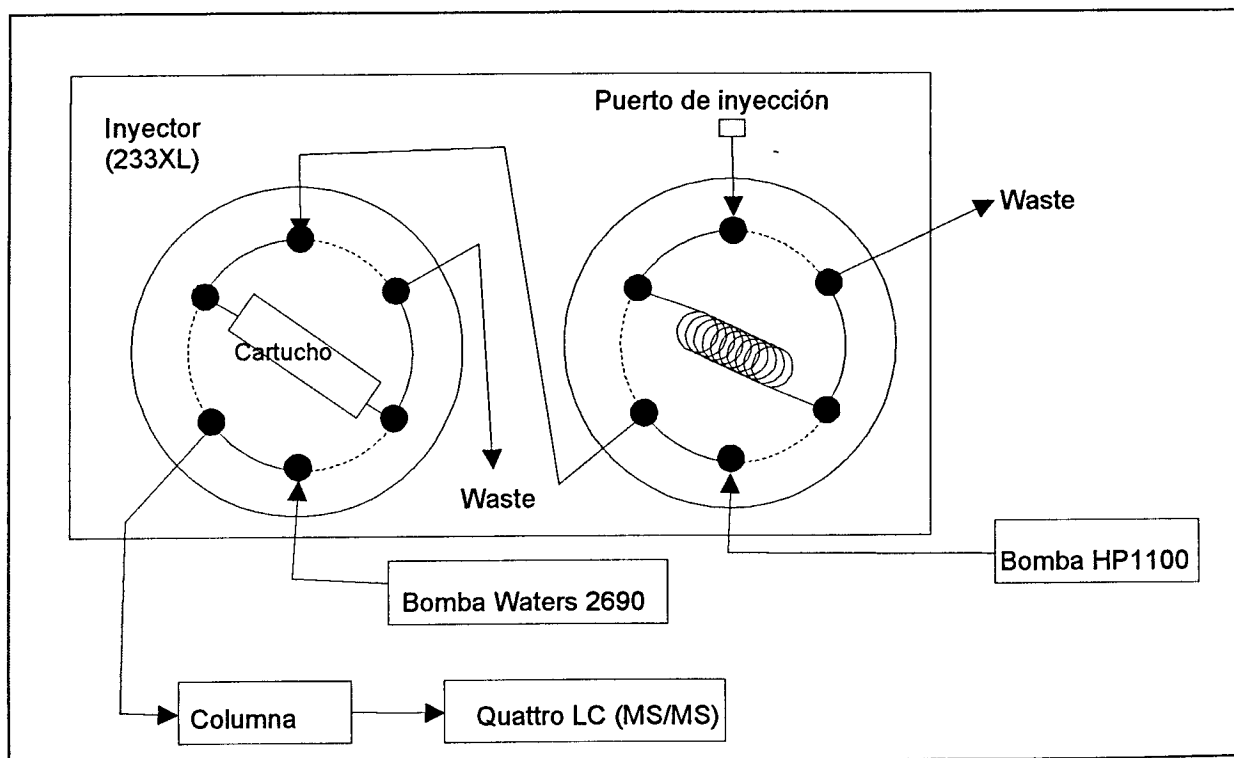


Figura 9. Esquema SPE-LC-MS-MS

- Procesador de muestras

Instrumentación: Gilson 233 XL automatic injector

Volumen inyectado: 1.3 mL

- Condiciones SPE

Cartucho: PRP1

10 x 2 mm i.d., 10 µm

Instrumentación: Bomba Hewlet-Packard 1100 HPLC

Solventes: A: Agua HPLC

B: Acetonitrilo

- Acondicionamiento del cartucho y carga:

El cartucho de SPE se acondiciona sucesivamente con acetonitrilo a 2 mL/min (2.5 min) y agua a 2 mL/min (2.5 min). En ese momento, la válvula cambia hacia la posición inject y la muestra se introduce en el cartucho con agua HPLC a 2 mL/min. La muestra se lava con un gradiente de flujo de agua HPLC desde 2 mL/min a 0.3 mL/min durante 4 min. Entonces, la válvula de la izquierda cambia y los analitos son transferidos a la columna en modo contracorriente.

La siguiente tabla muestra el acondicionamiento del cartucho y el esquema de la carga

t (min)	% B	Flujo (mL/min)	Tarea
0	100	2	Acondicionamiento
2.5	100	2	Acondicionamiento
2.6	0	2	Acondicionamiento
5	0	2	Acondicionamiento
5	0	2	Carga
7.5	0	2	Carga
7.5	0	2	Lavado
11.5	0	0.3	Lavado

- Condiciones de Cromatografía Líquida

Columna: NUCLEOSIL C18

80 x 2 mm, 5 µm

Instrumentación: Bomba Waters 2690 HPLC

Fase Móvil: Gradiente de A (agua 0.01% ácido fórmico) y B (acetonitrilo 0.01% ácido fórmico)

Gradiente:

t (min)	% B	Flow(mL/min)
0	5	0.3
6	70	0.3
9	70	0.3
10	90	0.3
14	90	0.3
15	5	0.3
19	5	0.3

- Condiciones de Espectrometría de masas

Instrumentación:	Espectrómetro de masas Micromass Quattro LC (cuadrupolo-hexapolo-cuadrupolo)
Interfase:	Electrospray (ES+/ES-)
Temperatura de bloque:	120°C
Capilar:	3.5kV para ES+ y 3.0kV para ES-
Gas de Desolvación :	Nitrogeno a 350°C
Flujo de gas:	900 L/hora
Gas de Colisión:	Argon C-45
Dwell time:	0.1s/channel

Condiciones MS/MS: Se muestran en la **Tabla 5**

Tabla 5. Condiciones instrumentales optimizadas para la determinación de residuos de plaguicidas por LC-MS-MS

Nº	Plaguicida	Polaridad	Capilar (kV)	Cono (V)	Colisión (eV)	Precursor (m/z)	Producto (m/z)
1	Simazina	ES +	3.5	35	20	202	132
2	Terbutilazina	ES +	3.5	30	20	230	174
3	Terbutrina	ES +	3.5	30	20	242	186
4	Terbumetona	ES +	3.5	35	18	226	170
5	DIA	ES +	3.5	45	20	174	96,132
6	Terbacilo	ES -	3.0	35	18	215	159
7	Bromacilo	ES -	3.0	40	20	259	203
8	Diuron	ES +	3.5	30	16	233	72
9	3,4-dicloroanilina	ES +	3.5	40	20	162	127
10	MCPA	ES -	3.0	25	15	199	141
11	4-cloro-2-metilfenol	ES -	3.0	25	5	141	141
12	Fluazifop	ES -	3.0	30	15	326	254
13	Fluoroxipir	ES -	3.0	20	10	253	195
14	Molinato	ES +	3.5	30	15	188	126
15	Tiobencarb	ES +	3.5	30	18	258	125
16	Pendimetalina	ES +	3.5	20	10	282	212
17	Metil Azinfos	ES +	3.5	25	15	318	132
18	Dimetoato	ES +	3.5	30	10	230	199
19	Metidation	ES +	3.5	20	8	303	145
20	Clorpirifos	ES +	3.5	30	20	352,350	200,198,125
21	TCP	ES -	3.0	30	5	196,198	196,198
22	Malation	ES +	3.5	30	10	331	127
23	Metil pirimifos	ES +	3.5	35	22	306	164
24	Metil clorpirifos	ES +	3.5	30	18	322,324	125
25	Mecarbam	ES +	3.5	22	12	330	227
26	Benfuracarb	ES +	3.5	30	15	411	190,252
27	Carbosulfan	ES +	3.5	35	15	381	118,160
28	Carbofuran	ES +	3.5	30	15	222	165
29	Carbofuran 3-hidroxi	ES +	3.5	20	15	238	163
30	Carbofuran 3-keto	ES +	3.5	25	12	236	179
31	Carbofuran 3-keto-7-fenol	ES -	3.0	45	15	177	177
32	Etiofencarb	ES +	3.5	20	15	226	107
33	Pirimicarb	ES +	3.5	30	20	239	72
34	Metiocarb	ES +	3.5	20	20	226	121
35	Oxamilo	ES +	3.5	30	18	242	72
36	4-cloroanilina	ES +	3.5	40	20	128	93
37	Imidaclorprid	ES +	3.5	35	15	256	209,175
38	Ac. 6-cloronicotínico	ES -	3.0	25	10	156	112
39	Buprofezin	ES +	3.5	25	12	306	201
40	Hexitiazox	ES +	3.5	25	16	353	228
41	Tebufenpirad	ES +	3.5	50	30	334	145,147
42	Piridaben	ES +	3.5	35	25	365	147
43	Piridafention	ES +	3.5	40	25	341	189
44	Piriproxifen	ES +	3.5	30	15	322	96
45	Carbendazima	ES +	3.5	35	20	192	160
46	Quinalfos	ES +	3.5	35	20	299	147/163
47	Diazinon	ES +	3.5	30	20	305	169
48	Fomesafen	ES -	3.0	50	15	437	437
49	Metomilo	ES +	3.5	25	10	185	128
50	Fention	ES +	3.5	30	20	279	169
51	3-Metil-p-nitrofenol	ES -	3.0	35	17	152	122
52	2-aminobenzimidazol	ES +	3.5	45	25	134	92

2) Determinación de Residuos del herbicida glifosato y su principal metabolito AMPA en aguas mediante cromatografía líquida con columnas acopladas, previa derivatización con FMOC

Fundamento

La determinación de residuos del herbicida glifosato y su principal metabolito AMPA en las muestras de agua se lleva a cabo mediante derivatización en precolumna con 9-fluorenilmetil cloroformiato (FMOC) para dar el correspondiente derivado fluorescente. La determinación posterior se realiza por cromatografía líquida con columnas acopladas (LC-LC) usando detección fluorescente (Sancho et al, 1996).

En la **Figura 10** se muestra el esquema del procedimiento analítico utilizado. La reacción de derivatización tiene lugar en medio tamponado borato (pH 9) y en presencia de un 40 % de modificador orgánico (acetonitrilo), llevándose a cabo una etapa de dilución con tampón borato 0.025 M, previamente a la inyección de 2 ml de muestra en el sistema cromatográfico.

El acoplamiento de dos columnas en cromatografía líquida (LC-LC) es una técnica novedosa que se ha utilizado con éxito para la determinación de plaguicidas especialmente problemáticos desde el punto de vista analítico, tales como el glifosato. La primera columna se utiliza para llevar a cabo la separación entre los interferentes de la muestra y los analitos, siendo estos últimos transferidos a la segunda columna en la que se lleva a cabo la verdadera separación cromatográfica. En la **Figura 11** se muestra un esquema de un sistema cromatográfico con columnas acopladas. Cabe destacar la elevada selectividad inherente a esta técnica, debido a la purificación completamente automatizada de la muestra en la primera columna. Así mismo, en el caso de muestras acuosas se mejora notablemente la sensibilidad de los procedimientos analíticos, debido a que la poca fuerza eluotrópica del agua permite la inyección de grandes volúmenes de muestra de hasta varios ml.

Reactivos y equipo instrumental.

- Reactivos

Agua calidad HPLC (Mod. Nanopure II, Barnstead); disolventes orgánicos calidad HPLC (acetonitrilo), tetraborato disódico decahidrato, hidróxido de potasio y dihidrógenofosfato potásico calidad para análisis; 9-fluorenilmetil cloroformiato (FMOC) calidad para análisis; patrón de glifosato (Riedel de Haën).

- Equipo instrumental

ASPEC XL medioambiental de Gilson, utilizado como autoinyector de grandes volúmenes; bomba ternaria de Varian modelo 9012, utilizada en la etapa de

purificación; bomba isocrática LKB modelo 2150, utilizada para la separación cromatográfica; Detector de fluorescencia modelo 1046A de Hewlett Packard

- Condiciones cromatográficas y de acoplamiento

Primera columna analítica C-1, Kromasil ODS-2, 30 x 4 mm d.i., 5 μ m; segunda columna analítica C-2, Hypersil APS 250 x 4 mm d.i., 5 μ m; primera y segunda fase móvil (M-1 y M-2, respectivamente), mezcla KH_2PO_4 0.05 M/acetronitrilo (65:35, v/v); longitudes de onda, excitación a 263 nm y emisión a 317 nm; volumen inyectado 2 ml; tiempo de purificación en C-1, 2.3 min; tiempo de transferencia desde C-1 hasta C-2, 0.7 min.

En la Figura 12 se muestra el cromatograma de una disolución patrón de glifosato de 200 microg/l, obtenido por acoplamiento LC-LC mediante el procedimiento anteriormente descrito.

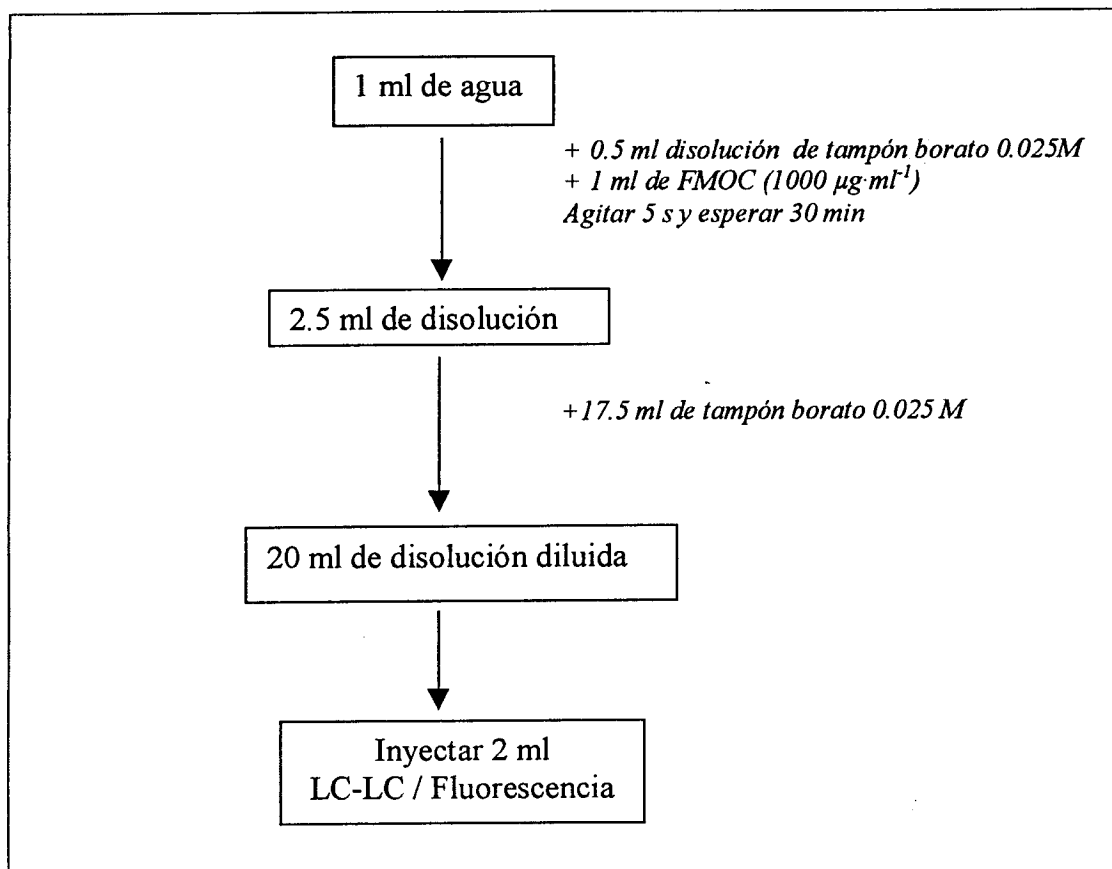


Figura 10. Esquema del procedimiento analítico utilizado para la determinación de glifosato y AMPA en muestras de agua.

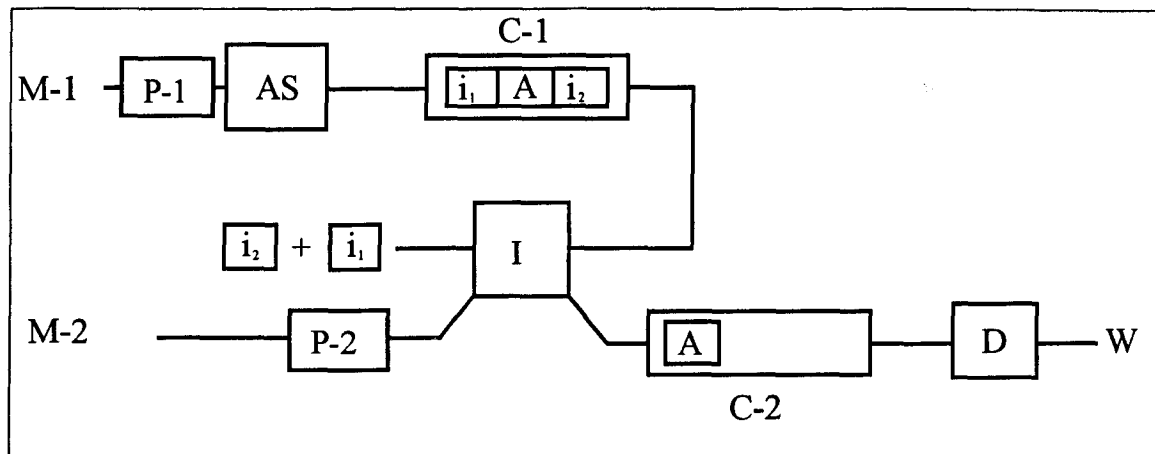


Figura 11. Esquema de un sistema cromatográfico con columnas acopladas. C-1 y C-2, primera y segunda columna separadora; M-1, fase móvil utilizada durante la etapa de purificación en C-1; M-2, fase móvil utilizada durante la transferencia y análisis en C-2; P-1 y P-2, bombas cromatográficas de alta presión; AS, autoinyector; I, interfase consistente en una válvula de alta presión de 6 vías; i_1 e i_2 , interferencias de la muestra; A, analito de interés; D, detector, W, desecho.

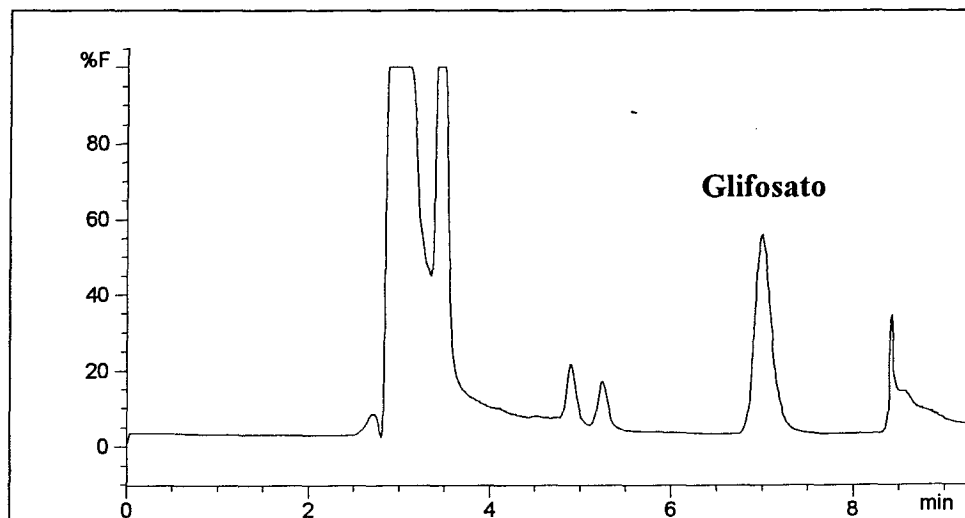


Figura 12. Cromatograma LC-LC-FD ($\lambda_{exc} = 263 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 317 \text{ nm}$) correspondiente a un patrón de glifosato de 200 microg/l

6.4. RESULTADOS OBTENIDOS

En las **Tablas 6 y 7** se indican los resultados obtenidos en los análisis de las muestras de agua subterránea (Tabla 6) y superficial (Tabla 7) para cada punto de muestreo en la primera campaña realizada entre los días 12 y 14 de julio de 2000. En esta campaña se recogieron 24 muestras de aguas subterránea y 3 de agua superficial.

Posteriormente, se llevó a cabo un segundo muestreo, el mismo mes de Julio, el día 25, en el que se recogieron muestras de agua subterránea (13 muestras) de puntos adicionales hasta completar el número total previsto según lo previsto para la primera campaña de análisis. Los resultados de los análisis de estas muestras se indican en la **Tabla 8**.

La segunda campaña de muestreo se llevó a cabo en el mes de septiembre de 2000, en concreto, el día 24, y en ella se tomaron 18 muestras de agua subterránea en los puntos que habían presentado mayores concentraciones de plaguicidas en la primera campaña de control. Los resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en las muestras de septiembre se muestran en las **Tablas 9** (aguas subterráneas) y **10** (aguas superficiales del río Segura).

Posteriormente se remitieron 5 muestras de aguas subterráneas, tomadas por personal del IGME de Murcia, que completaban este muestreo, correspondiendo a las muestras M-34, M-3, M-27, Muestra Hero y Cercano a 50, cuyos resultados se muestran en la **Tabla 11**.

Tabla 6. Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas.
Julio 1ª campaña (12-14/07/2000)

	GW-M1	GW-M6	GW-M8	GW-M9B	GW-M10	GW-M13
2-Aminobenzimidazol	-	-	-	0,025	-	-
DIA	-	-	-	-	-	-
Carbendazima	d	d	d	d	d	-
Carbofuran-3-OH	-	-	-	-	-	-
Metomilo	-	d	-	-	-	-
Dimetoato	-	-	-	-	-	-
Pirimicarb	-	-	-	-	-	-
Oxamilo	-	-	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	-	-	-
4-Cloroanilina	-	-	-	-	-	-
Simazina	-	d	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	-	-	-	-
Terbumetona	-	0,069	-	-	-	-
Acido 6-cloronicotínico	-	-	-	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-	-	-	-
Tricloropiridinol	-	-	-	-	-	-
MCPA	-	-	d	-	d	-
Bromacilo	-	-	-	-	-	-
Fluoroxipir	-	-	-	-	-	-
Terbacilo	-	-	-	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-	-	-	-
Molinato	-	-	-	-	-	-
Etiofencarb	-	-	-	-	-	-
Metiocarb	-	-	-	-	-	-
Terbutilazina	-	d	-	d	-	-
Diuron	-	-	-	-	-	-
Terbutrina	d	-	-	-	-	-
Quinalphos	-	-	-	-	-	-
Metidation	-	d	-	-	-	-
Diazinon	-	d	d	d	-	-
Mecarbam	-	-	-	-	-	-
Malation	-	-	-	-	-	-
Piridafention	-	-	-	-	-	-
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-	-	-	-
Fluazifop	-	-	-	-	-	-
Fomesafen	-	-	-	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-	-	-	-
Fention	-	-	-	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-	-	-	-
Buprofezin	-	-	-	-	-	-
Metil-Clorpirifos	-	-	-	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-	-	-	-
Clorpirifos	-	-	-	-	-	-
Hexitiazox	-	-	-	-	-	-
Piridaben	-	-	-	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-	-	-	-
Glifosato	-	-	-	-	-	-
AMPA	0.8	-	-	-	-	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro,(ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

Tabla 6 (cont). Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Julio 1ª campaña (12-14/07/2000)

	GW-M19	GW-M20	GW-M26	GW-M28	GW-M30	GW-M31
2-Aminobenzimidazol	-	-	-	-	-	-
DIA	-	-	-	-	-	-
Carbendazima	d	d	d	d	d	d
Carbofuran-3-OH	-	-	-	-	-	-
Metomilo	-	-	-	-	-	-
Dimetoato	-	-	-	-	-	-
Pirimicarb	-	-	-	-	-	-
Oxamilo	-	-	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	-	-	-
4-Cloroanilina	-	-	-	-	-	-
Simazina	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	-	-	-	-
Terbumetona	-	-	-	-	-	-
Acido 6-cloronicotinico	-	-	-	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-	-	0,027	-
Tricloropiridinol	-	-	-	-	-	-
MCPA	-	-	-	-	-	-
Bromacilo	-	-	-	-	-	-
Fluoroxipir	-	-	-	-	-	-
Terbacilo	-	-	-	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-	-	-	-
Molinato	-	-	-	-	-	-
Etiofencarb	-	-	-	-	-	-
Metiocarb	-	-	-	-	-	-
Terbutilazina	-	-	-	-	-	-
Diuron	-	-	-	-	-	-
Terbutrina	-	-	-	-	-	-
Quinalphos	-	-	-	-	-	-
Metidation	-	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	d	-
Mecarbam	-	-	-	-	-	-
Malation	-	-	-	-	-	-
Piridafention	-	-	-	-	-	-
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-	-	-	-
Fluazifop	-	-	-	-	-	-
Fomesafen	-	-	-	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-	-	-	-
Fention	-	-	-	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-	-	-	-
Buprofezin	-	-	-	-	-	-
Metil-Clorpirifos	-	-	-	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-	-	-	-
Clorpirifos	-	-	-	-	-	-
Hexitiazox	-	-	-	-	-	-
Pindaben	-	-	-	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-	-	-	-
Glifosato	-	-	-	-	-	-
AMPA	-	-	-	-	-	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro,(ppb). d = detectado, < 0,025 microg/l

Tabla 6 (cont). Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Julio 1ª campaña (12-14/07/2000)

	GW-M34	GW-M35	GW-M36	GW-M38	GW-M39	GW-M40
2-Aminobenzimidazol	0,042	-	-	-	0,053	-
DIA	-	-	-	-	-	0,042
Carbendazima	0,264	d	d	d	0,124	d
Carbofuran-3-OH	-	-	-	-	-	-
Metomilo	0,119	-	-	-	d	0,025
Dimetoato	-	-	-	-	-	-
Pirimicarb	-	-	-	-	d	-
Oxamilo	-	-	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	-	d	-
4-Cloroanilina	-	-	-	-	-	-
Simazina	-	-	-	-	-	d
Carbofuran	-	-	-	-	-	-
Terbumetona	-	-	-	-	-	d
Acido 6-cloronicotínico	-	-	-	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-	-	-	-
Tricloropiridinol	-	-	-	-	-	-
MCPA	0,03	-	-	-	-	-
Bromacilo	-	-	-	-	-	0,665
Fluoroxipir	-	-	-	-	-	-
Terbacilo	-	-	-	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-	-	-	-
Molinato	-	-	-	-	-	-
Etiofencarb	-	-	-	-	-	-
Metiocarb	-	-	-	-	-	-
Terbutilazina	d	d	-	-	d	0,095
Diuron	-	-	-	-	-	0,034
Terbutrina	d	-	-	-	d	d
Quinalphos	-	-	-	-	-	-
Metidation	-	-	-	-	-	-
Diazinon	d	-	-	-	d	-
Mecarbam	-	-	-	-	-	-
Malation	-	-	-	-	-	-
Piridafention	-	-	-	-	-	-
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-	-	-	-
Fluazifop	-	-	-	-	-	-
Fomesafen	-	-	-	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-	-	-	-
Fention	-	-	-	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-	-	-	-
Buprofezin	-	-	-	-	-	-
Metil-Clorpirifos	-	-	-	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-	-	-	-
Clorpirifos	-	-	-	-	-	-
Hexitiazox	-	-	-	-	-	-
Piridaben	-	-	-	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-	-	-	-
Glifosato	-	-	-	-	-	-
AMPA	-	-	-	-	-	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro,(ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

Tabla 6 (cont). Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Julio 1ª campaña (12-14/07/2000)

	GW-M43	GW-M44	GW-M46	GW-M48	GW-M49	GW-M50
2-Aminobenzimidazol	-	-	0,025	0,026	-	-
DIA	-	-	-	-	-	-
Carbendazima	d	d	d	d	d	d
Carbofuran-3-OH	-	-	-	-	-	-
Metomilo	-	-	-	-	-	-
Dimetoato	-	-	-	-	-	-
Pirimicarb	-	-	-	-	-	0,069
Oxamilo	-	-	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	-	-	0,045
4-Cloroanilina	-	-	-	-	-	-
Simazina	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	-	-	-	0,052
Terbumetona	-	-	-	-	-	d
Acido 6-cloronicotínico	-	-	d	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-	-	-	-
Tricloropiridinol	-	-	-	-	-	-
MCPA	-	-	-	-	-	-
Bromacilo	-	-	-	-	-	-
Fluoroxipir	-	-	-	-	-	-
Terbacilo	-	-	-	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-	-	-	-
Molinato	-	-	-	-	-	-
Etiofencarb	-	-	-	-	-	-
Metiocarb	-	-	-	-	-	-
Terbutilazina	-	-	-	d	-	d
Diuron	-	-	-	-	-	-
Terbutrina	-	-	-	-	-	-
Quinalphos	-	-	-	-	-	-
Metidation	-	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	-	d
Mecarbam	-	-	-	-	-	-
Malation	-	-	-	-	-	-
Piridafention	-	-	-	-	-	-
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-	-	-	-
Fluazifop	-	-	-	-	-	-
Fomesafen	-	-	-	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-	-	-	-
Fention	-	-	-	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-	-	-	-
Buprofezin	-	-	-	-	-	-
Metil-Clorpirifos	-	-	-	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-	-	-	-
Clorpirifos	-	-	-	-	-	-
Hexitiazox	-	-	-	-	-	-
Piridaben	-	-	-	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-	-	-	-
Glifosato	-	-	-	-	-	-
AMPA	-	-	-	-	-	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro,(ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

Tabla 7. Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas superficiales (río Segura). Julio 1ª campaña (12-14/07/2000)

	SW-M2	SW-M51	SW-M52
2-Aminobenzimidazol	0,233	0,122	0,173
DIA	-	-	0,03
Carbendazima	0,493	0,309	0,501
Carbofuran-3-OH	-	-	-
Metomilo	-	-	-
Dimetoato	-	-	-
Pirimicarb	d	d	0,025
Oxamilo	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-
4-Cloroanilina	-	-	0,188
Simazina	d	-	d
Carbofuran	d	d	d
Terbumetona	-	-	-
Acido 6-cloronicotínico	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-
Tricloropiridinol	-	-	-
MCPA	0,08	d	0,062
Bromacilo	-	-	-
Fluoroxipir	-	-	-
Terbacilo	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-
Molinato	d	-	d
Etiofencarb	-	-	-
Metiocarb	-	-	-
Terbutilazina	d	d	d
Diuron	d	0,036	0,101
Terbutrina	d	d	-
Quinalphos	-	-	-
Metidation	-	0,032	-
Diazinon	0,082	0,066	0,072
Mecarbam	-	-	-
Malation	-	-	-
Piridafention	-	-	-
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-
Fluazifop	-	-	-
Fomesafen	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-
Fention	0,068	-	-
Metil-Pirimifos	-	d	-
Buprofezin	d	d	d
Metil-Clorpirifos	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-
Piriproxifen	-	d	-
Clorpirifos	-	0,223	-
Hexitiazox	-	-	-
Piridaben	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-
Glifosato	-	-	-
AMPA	1.7	1.0	1.5

Concentraciones expresadas en microgramo por litro,(ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

Tabla 8. Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Julio 1ª campaña, segundo muestreo (25/07/2000)

	GW-M3	GW-M4	GW-M7	GW-M14	GW-M15
2-Aminobenzimidazol	-	-	-	-	-
DIA	0,185	-	-	-	-
Carbendazima	-	-	d	d	-
Carbofuran-3-OH	-	-	-	-	-
Metomilo	0,043	-	-	-	-
Dimetoato	-	-	-	-	-
Pirimicarb	-	-	-	-	-
Oxamilo	-	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	-	-
4-Cloroanilina	-	-	-	-	-
Simazina	d	d	-	-	-
Carbofuran	d	-	d	-	d
Terbumetona	0,433	d	d	d	-
Acido 6-cloronicotínico	-	-	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-	-	-
Tricloropiridinol	-	-	-	-	-
MCPA	-	-	-	-	-
Bromacilo	3,333	-	-	-	-
Fluoroxipir	-	-	-	-	-
Terbacilo	0,031	-	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-	-	-
Molinato	-	-	-	-	-
Etiofencarb	d	d	0,025	d	-
Metiocarb	-	-	-	-	-
Terbutilazina	0,928	0,093	-	d	-
Diuron	0,241	-	-	-	-
Terbutrina	d	-	d	-	-
Quinalphos	-	-	-	-	-
Metidation	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	-
Mecarbam	-	-	-	-	-
Malation	-	-	-	-	-
Piridafention	-	-	-	-	-
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-	-	-
Fluazifop	-	-	-	-	-
Fomesafen	-	-	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-	-	-
Fention	-	-	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-	-	-
Buprofezin	-	-	-	-	-
Metil-Clorpirifos	-	-	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	-	-
Pirproxifen	-	-	-	-	-
Clorpirifos	-	-	-	-	-
Hexitiazox	-	-	-	-	-
Piridaben	-	-	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-	-	-
Glifosato	-	-	-	-	-
AMPA	-	-	-	-	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro,(ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

Tabla 8 (cont). Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Julio 1ª campaña, segundo muestreo (25/07/2000)

	GW-M16	GW-M17	GW-M18	GW-M27
2-Aminobenzimidazol	-	-	-	-
DIA	-	-	-	-
Carbendazima	-	d	d	0,037
Carbofuran-3-OH	-	-	-	-
Metomilo	-	-	-	-
Dimetoato	-	-	-	0,104
Pirimicarb	-	-	-	-
Oxamilo	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	-
4-Cloroanilina	-	-	-	-
Simazina	-	-	-	d
Carbofuran	-	d	-	-
Terbutometona	d	d	-	0,027
Acido 6-cloronicotínico	-	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-	-
Tricloropiridinol	-	-	-	-
MCPA	-	-	-	0,028
Bromacilo	-	-	-	-
Fluoroxipir	-	-	-	-
Terbacilo	-	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-	-
Molinato	d	d	-	-
Etiofencarb	-	d	-	-
Metiocarb	-	-	-	-
Terbutilazina	-	-	-	1,956
Diuron	-	-	-	-
Terbutrina	-	d	-	0,312
Quinalphos	-	-	-	-
Metidation	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-
Mecarbam	-	-	-	-
Malation	-	-	-	-
Piridafention	-	-	-	-
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-	-
Fluazifop	-	-	-	-
Fomesafen	-	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-	-
Fention	-	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-	-
Buprofezin	-	-	-	-
Metil-Clorpirifos	-	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-	-
Clorpirifos	-	-	-	-
Hexitiazox	-	-	-	-
Piridaben	-	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-	-
Glifosato	-	-	-	-
AMPA	-	-	-	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro, (ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

Tabla 8 (cont). Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Julio 1ª campaña, segundo muestreo (25/07/2000)

	GW-M33	GW-M37	GW-M41	GW-M47
2-Aminobenzimidazol	-	-	-	-
DIA	-	-	-	-
Carbendazima	d	-	0,025	d
Carbofuran-3-OH	-	-	-	-
Metomilo	-	-	-	-
Dimetoato	-	-	-	-
Pirimicarb	-	-	-	-
Oxamilo	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	-
4-Cloroanilina	-	-	-	-
Simazina	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	-	-
Terbumetona	-	-	-	-
Acido 6-cloronicotínico	-	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-	-
Tricloropiridinol	-	-	-	-
MCPA	-	-	-	-
Bromacilo	-	-	-	-
Fluoroxipir	-	-	-	-
Terbacilo	-	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-	-
Molinato	-	-	d	-
Etiofencarb	-	-	-	-
Metiocarb	-	-	-	-
Terbutilazina	-	-	-	-
Diuron	-	-	-	-
Terbutrina	-	-	-	-
Quinalphos	-	-	-	-
Metidation	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-
Mecarbam	-	-	-	-
Malation	-	-	-	-
Piridafention	-	-	-	-
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-	-
Fluazifop	-	-	-	0,034
Fomesafen	-	-	-	d
Tiobencarb	-	-	-	-
Fention	-	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-	-
Buprofezin	-	-	-	-
Metil-Clorpirifos	-	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-	-
Clorpirifos	-	-	-	-
Hexitiazox	-	-	-	-
Piridaben	-	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-	-
Glifosato	-	-	-	-
AMPA	-	-	-	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro,(ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

Tabla 9. Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas.
Septiembre 2ª campaña (24/09/2000)

	GW-M3	GW-M6	GW-M7	GW-M8
2-Aminobenzimidazol	d	d	d	d
DIA	0,204	-	-	-
Carbendazima	0,012	d	d	d
Carbofuran-3-OH	-	-	-	-
Metomilo	0,203	-	-	-
Dimetoato	-	-	-	-
Pirimicarb	-	-	-	-
Oxamilo	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	-
4-Cloroanilina	-	-	-	-
Simazina	0,025	d	-	-
Carbofuran	d	-	-	-
Terbumetona	0,301	0,043	-	-
Acido 6-cloronicotínico	-	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-	-
Tricloropiridinol	-	-	-	-
MCPA	d	0,083	0,078	-
Bromacilo	2,063	-	-	-
Fluoroxipir	-	-	-	-
Terbacilo	-	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-	-
Molinato	-	-	-	-
Etiofencarb	d	d	d	-
Metiocarb	-	-	-	-
Terbutilazina	0,969	d	-	-
Diuron	0,265	-	-	-
Terbutrina	d	-	-	-
Quinalphos	-	-	-	-
Metidation	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-
Mecarbam	-	-	-	-
Malation	-	-	-	-
Piridafention	-	-	-	-
4-Cl-2-Metifenol	-	-	-	-
Fluazifop	-	-	-	-
Fomesafen	-	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-	-
Fention	-	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-	-
Buprofezin	-	-	-	-
Metil-Clorpirifos	-	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-	-
Clorpirifos	-	-	-	-
Hexitiazox	-	-	-	-
Piridaben	-	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-	-
Glifosato	-	-	-	-
AMPA	-	-	-	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro, (ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

Tabla 9 (cont). Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Septiembre 2ª campaña (24/09/2000)

	GW-M9	GW-M9B	GW-M10	GW-M13
2-Aminobenzimidazol	d	0,026	0,025	d
DIA	-	-	-	-
Carbendazima	d	d	d	d
Carbofuran-3-OH	-	-	-	-
Metomilo	-	-	-	-
Dimetoato	-	-	-	-
Pirimicarb	-	-	-	-
Oxamilo	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	-
4-Cloroanilina	-	-	-	-
Simazina	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	-	-
Terbumetona	-	-	-	-
Acido 6-cloronicotínico	-	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-	-
Tricloropiridinol	-	-	-	-
MCPA	-	-	0,071	0,101
Bromacilo	-	-	-	-
Fluoroxipir	-	-	-	-
Terbacilo	-	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-	-
Molinato	-	-	-	-
Etiofencarb	d	d	-	d
Metiocarb	-	-	-	-
Terbutilazina	-	-	-	-
Diuron	-	-	-	-
Terbutrina	-	-	-	-
Quinalphos	-	-	-	-
Metidation	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-
Mecarbam	-	-	-	-
Malation	-	-	-	-
Piridafention	-	-	-	-
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-	-
Fluazifop	-	-	-	-
Fomesafen	-	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-	-
Fention	-	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-	-
Buprofezin	-	-	-	-
Metil-Clorpirifos	-	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-	-
Clorpirifos	-	-	-	-
Hexitiazox	-	-	-	-
Piridaben	-	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-	-
Glifosato	-	0.5	-	0.6
AMPA	-	-	-	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro, (ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

Tabla 9 (cont). Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Septiembre 2ª campaña (24/09/2000)

	GW-M17	GW-M27	GW-M28	GW-M30	GW-M32
2-Aminobenzimidazol	d	d	-	d	0,025
DIA	-	-	-	-	-
Carbendazima	d	d	d	d	d
Carbofuran-3-OH	-	-	-	-	-
Metomilo	-	-	-	-	-
Dimetoato	-	-	-	-	-
Pirimicarb	-	-	-	-	-
Oxamilo	-	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	-	-
4-Cloroanilina	0,078	-	-	-	-
Simazina	-	-	-	-	-
Carbofuran	-	-	-	-	-
Terbumetona	-	-	-	-	-
Acido 6-cloronicotínico	-	-	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-	-	-
Tricloropiridinol	-	-	-	-	-
MCPA	-	-	-	d	d
Bromacilo	-	-	-	-	-
Fluoroxipir	-	-	-	-	-
Terbacilo	-	-	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-	-	-
Molinato	-	-	-	-	-
Etiofencarb	-	d	-	d	-
Metiocarb	-	-	-	-	-
Terbutilazina	-	-	-	-	-
Diuron	-	-	-	-	-
Terbutrina	-	-	-	-	-
Quinalphos	-	-	-	-	-
Metidation	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	-
Mecarbam	-	-	-	-	-
Malation	-	-	-	-	-
Piridafention	-	-	-	-	-
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-	-	-
Fluazifop	-	-	-	-	-
Fomesafen	-	-	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-	-	-
Fention	-	-	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-	-	-
Buprofezin	-	-	-	-	-
Metil-Clorpirifos	-	-	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-	-	-
Clorpirifos	-	-	-	-	-
Hexitiazox	-	-	-	-	-
Piridaben	-	-	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-	-	-
Glifosato	0.6	-	-	-	0.5
AMPA	-	-	-	-	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro,(ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

Tabla 9 (cont). Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Septiembre 2ª campaña (24/09/2000)

	GW-M34	GW-M39	GW-M40	GW-M50	GW-M54
2-Aminobenzimidazol	0,042	-	0,025	-	d
DIA	-	-	0,032	-	-
Carbendazima	0,026	d	d	0,034	0,039
Carbofuran-3-OH	-	-	-	-	-
Metomilo	-	-	0,066	-	-
Dimetoato	-	-	-	-	-
Pirimicarb	-	-	-	0,061	d
Oxamilo	-	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	0,068	-
4-Cloroanilina	-	-	-	-	0,132
Simazina	-	d	d	d	-
Carbofuran	-	-	-	0,025	-
Terbumetona	-	-	d	0,036	d
Acido 6-cloronicotínico	-	-	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-	-	-
Tricloropiridinol	-	-	-	1,213	-
MCPA	0,099	-	d	0,105	0,425
Bromacilo	-	-	0,348	-	-
Fluoroxipir	-	-	-	-	-
Terbacilo	-	-	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-	-	-
Molinato	-	-	-	-	-
Etiofencarb	d	d	-	-	-
Metiocarb	-	-	-	-	-
Terbutilazina	-	-	0,119	d	d
Diuron	-	-	0,054	-	-
Terbutrina	-	-	d	d	-
Quinalphos	-	-	-	-	-
Metidation	-	-	-	d	d
Diazinon	-	-	-	-	-
Mecarbam	-	-	-	-	-
Malation	-	-	-	-	-
Piridafention	-	-	-	-	-
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-	-	-
Fluazifop	-	-	-	-	-
Fomesafen	-	-	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-	-	-
Fention	-	-	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-	-	-
Buprofezin	-	-	-	-	-
Metil-Clorpirifos	-	-	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-	-	-
Clorpirifos	-	-	-	0,914	-
Hexitiazox	-	-	-	-	-
Piridaben	-	-	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-	-	-
Glifosato	-	-	-	-	-
AMPA	-	-	-	-	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro,(ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

Tabla 10. Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas superficiales, río Segura. Septiembre 2ª campaña (24/09/2000)

	SW-M2	SW-M51	SW-M52
2-Aminobenzimidazol	0,118	0,085	0,063
DIA	-	-	-
Carbendazima	0,092	0,084	0,051
Carbofuran-3-OH	-	-	-
Metomilo	-	-	-
Dimetoato	-	-	-
Pirimicarb	-	d	d
Oxamilo	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-
4-Cloroanilina	0,623	0,962	1,596
Simazina	-	-	-
Carbofuran	d	d	d
Terbumetona	-	d	-
Acido 6-cloronicotínico	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-
TCP	-	-	-
MCPA	1,673	1,12	0,899
Bromacilo	-	-	-
Fluoroxipir	-	-	-
Terbacilo	-	-	-
Metil-Azinfos	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-
Molinato	-	-	-
Etiofencarb	-	-	-
Metiocarb	-	-	-
Terbutilazina	d	d	d
Diuron	-	d	-
Terbutrina	-	d	-
Quinalphos	-	-	-
Metidation	d	d	d
Diazinon	-	-	-
Mecarbam	-	-	-
Malation	-	-	-
Piridafention	-	-	-
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-
Fluazifop	-	-	-
Fomesafen	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-
Fention	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-
Buprofezin	d	d	d
Metil-Clorpirifos	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-
Clorpirifos	0,099	-	-
Hexitiazox	-	-	-
Piridaben	-	-	-
Carbofuran-3-CO	-	-	-
Carbosulfan	-	-	-
Glifosato	2.0	0.6	-
AMPA	2.5	0.2	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro, (ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

Tabla 11. Resultados de los análisis de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas. Septiembre 2ª campaña. Muestras tomadas por IGME-Murcia

	GW-M34	Hero	GW-M3	GW-M27	Cercano 50
2-Aminobenzimidazol	-	-	-	-	-
DIA	-	d	0,089	-	-
Carbendazima	-	-	-	-	0,053
Carbofuran-3-OH	-	-	-	-	-
Metomilo	-	-	-	-	0,031
Dimetoato	-	-	-	-	-
Pirimicarb	-	-	-	-	d
Oxamilo	-	-	-	-	-
Imidacloprid	-	-	-	-	0,029
4-Cloroanilina	-	-	-	-	-
Simazina	-	-	d	-	-
Carbofuran	-	-	-	-	0,039
Terbutometona	-	-	0,275	-	-
Acido 6-cloronicotínico	-	-	-	-	-
Acido difluorobenzoico	-	-	-	-	-
3-Me-p-NO ₂ PhOH	-	-	-	-	-
Carbofuran-7-PhOH-3CO	-	-	-	-	-
Tricloropiridinol	-	0,028	0,037	-	1,971
MCPA	-	-	-	-	-
Fluoroxipir	-	-	-	-	-
Terbacilo	-	-	-	-	-
Me-Azinfos	-	-	-	-	-
3,4-dicloroanilina	-	-	-	-	-
Molinato	-	-	-	-	-
Etiofencarb	-	-	-	-	-
Metiocarb	-	-	-	-	-
Terbutilazina	-	-	-	-	-
Fention	-	-	0,823	-	d
Diuron	-	-	0,177	-	-
Terbutrina	-	-	-	-	-
Quinalphos	-	-	-	-	-
Metidation	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	-
Mecarbam	-	-	-	-	-
Malation	-	-	-	-	-
Piridafention	-	-	-	-	d
4-Cl-2-Metilfenol	-	-	-	-	-
Fluazifop	-	-	-	-	-
Fomesafen	-	-	-	-	-
Tiobencarb	-	-	-	-	-
Metil-Pirimifos	-	-	-	-	-
Buprofezin	-	-	-	-	-
Metil-Clorpirifos	-	-	-	-	-
Tebufenpirad	-	-	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-	-	-
Piriproxifen	-	-	-	-	-
Clorpirifos	-	-	-	-	-
Hexitiazox	-	-	-	-	-
Piridaben	-	-	-	-	-

Concentraciones expresadas en microgramo por litro,(ppb). d = detectado, < 0.025 microg/l

A modo de ejemplo, se muestran cromatogramas seleccionados de algunas muestras reales en las que se han detectado plaguicidas. Así, en las Figuras 13 a 20 se pueden observar los cromatogramas de LC-MS-MS obtenidos para aguas subterráneas y superficiales seleccionadas en las que se encontraron varios de los plaguicidas analizados según el método multi-residuo.

En las Figuras 21 a 27 se muestran cromatogramas de aguas en las que se ha detectado el herbicida glifosato y/o su metabolito AMPA, que se han determinado según el método específicamente desarrollado para ellos (LC-LC-FD).

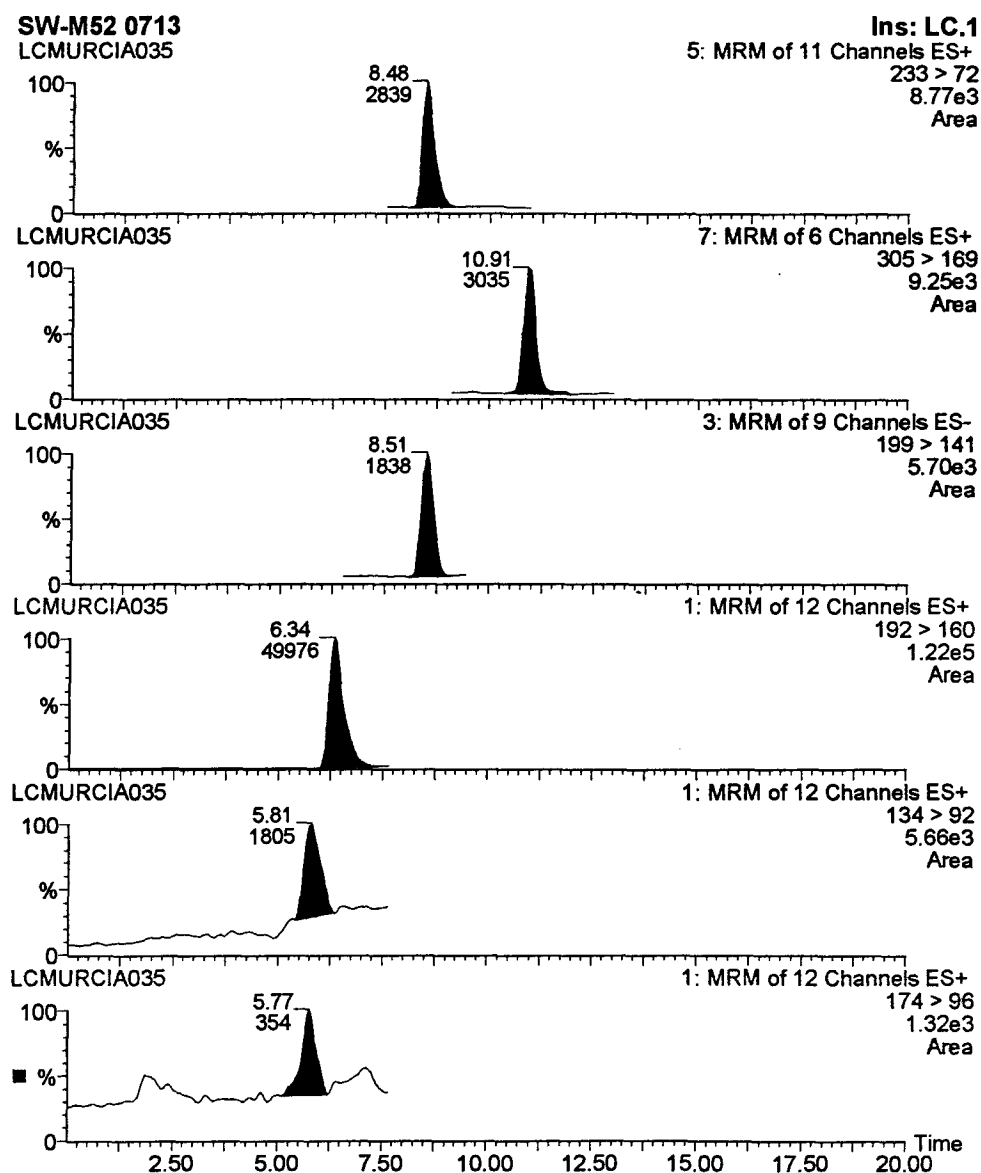


Figura 13. Cromatogramas seleccionados LC-MS-MS obtenidos para la muestra de agua superficial SW M52 (fecha de muestreo 13-07-2000)
De abajo a arriba DIA, 2-aminobenzimidazol, carbendazim, MCPA, diazinon, diuron.

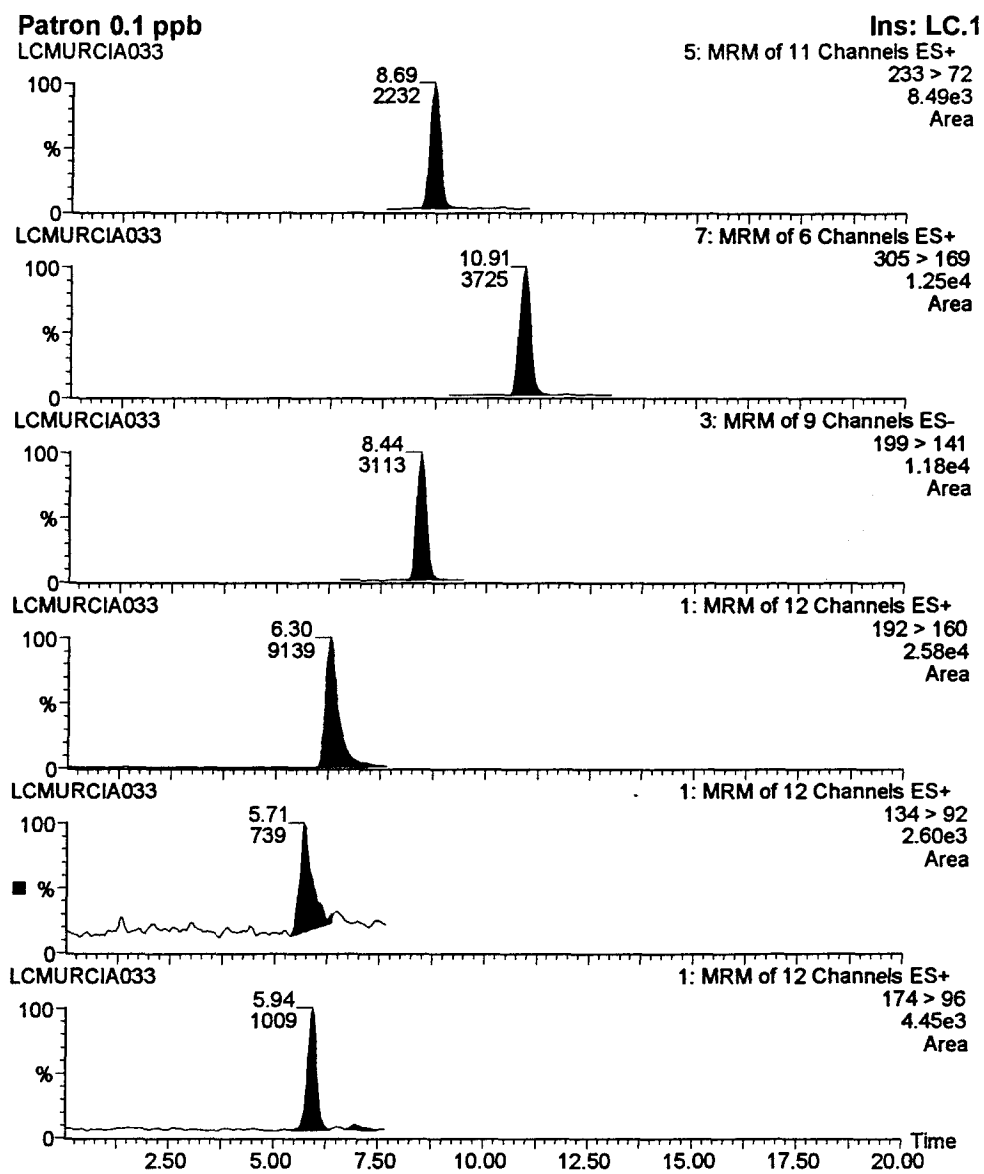


Figura 14. Cromatogramas seleccionados LC-MS-MS obtenidos para patrones de plaguicidas de concentración 0.1 microg/l (0.1 ppb)
De abajo a arriba DIA, 2-aminobenzimidazol, carbendazima, MCPA, diazinon, diuron.

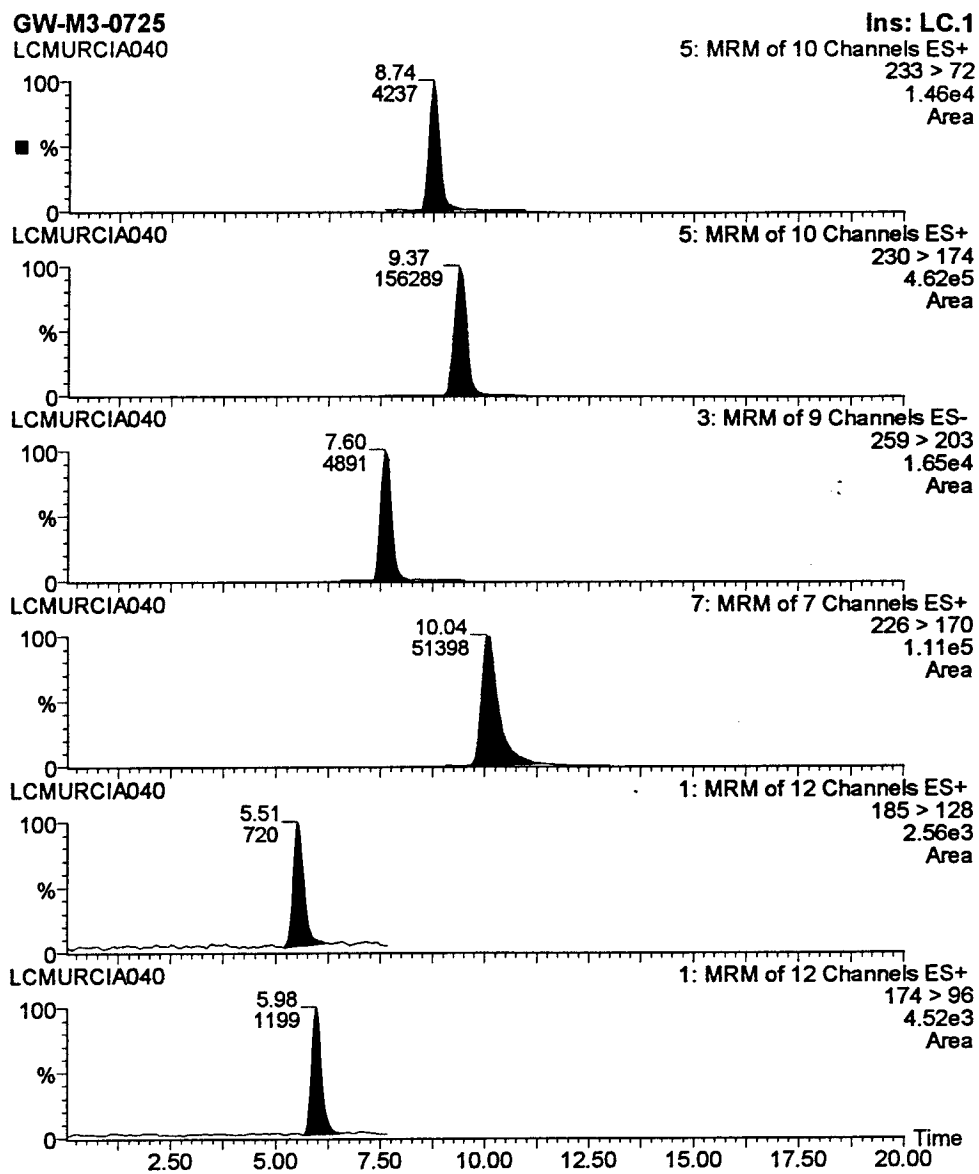
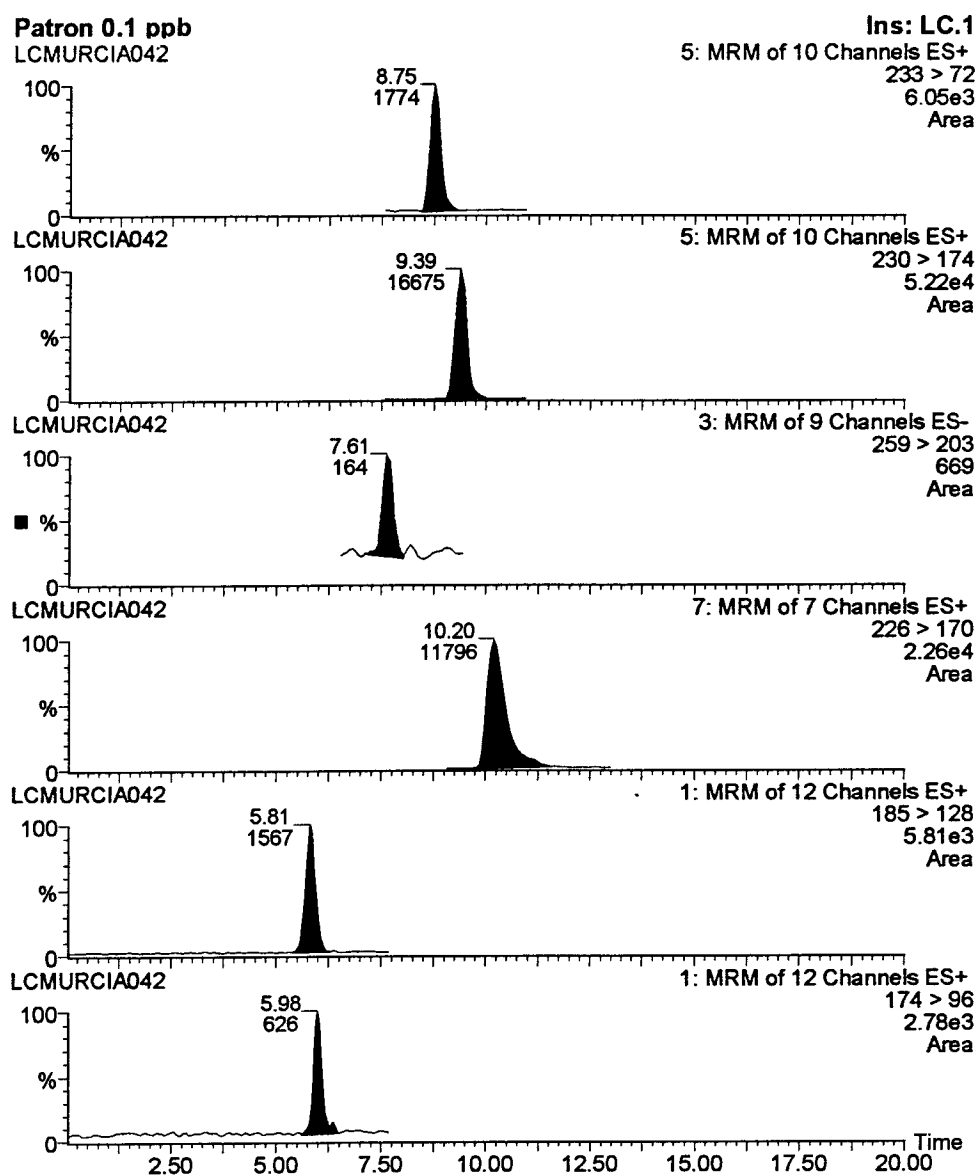
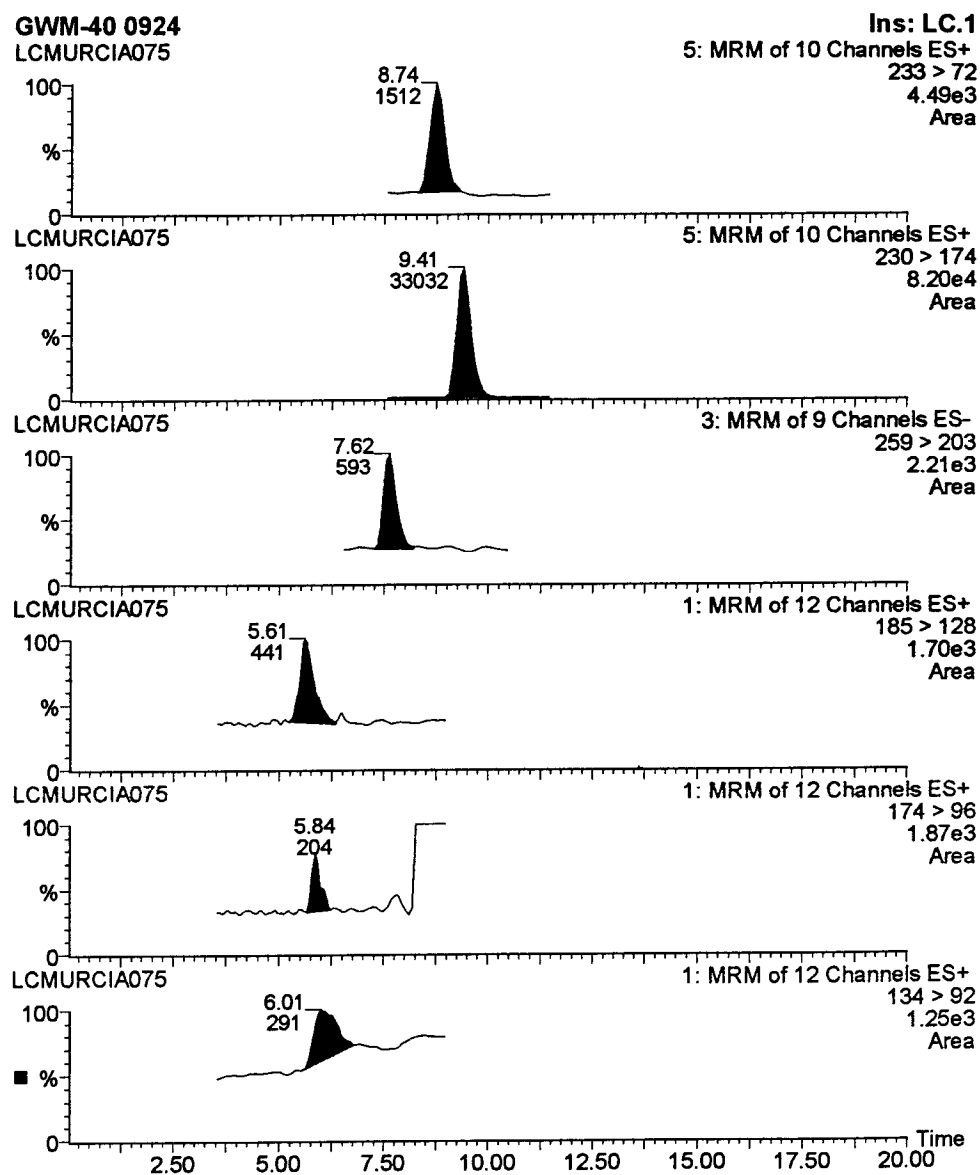


Figura 15. Cromatogramas seleccionados LC-MS-MS obtenidos para la muestra de agua subterránea GW M3 (fecha de muestreo 25-07-2000)
De abajo a arriba DIA, metomilo, terbutmetona, bromacilo, terbutilazina, diuron



*Figura 16. Cromatogramas LC-MS-MS obtenidos para patrones de plaguicidas de concentración 0.1 microg/l (0.1 ppb)
De abajo a arriba DIA, Metomilo, terbutmetona, bromacilo, terbutilazina, diuron*



*Figura 17. Cromatogramas LC-MS-MS obtenidos para la muestra de agua subterránea GW M40 (fecha de muestreo 24-09-2000)
De abajo a arriba 2-aminobenzimidazol, DIA, metomilo, bromacilo, terbutilazina, diuron*

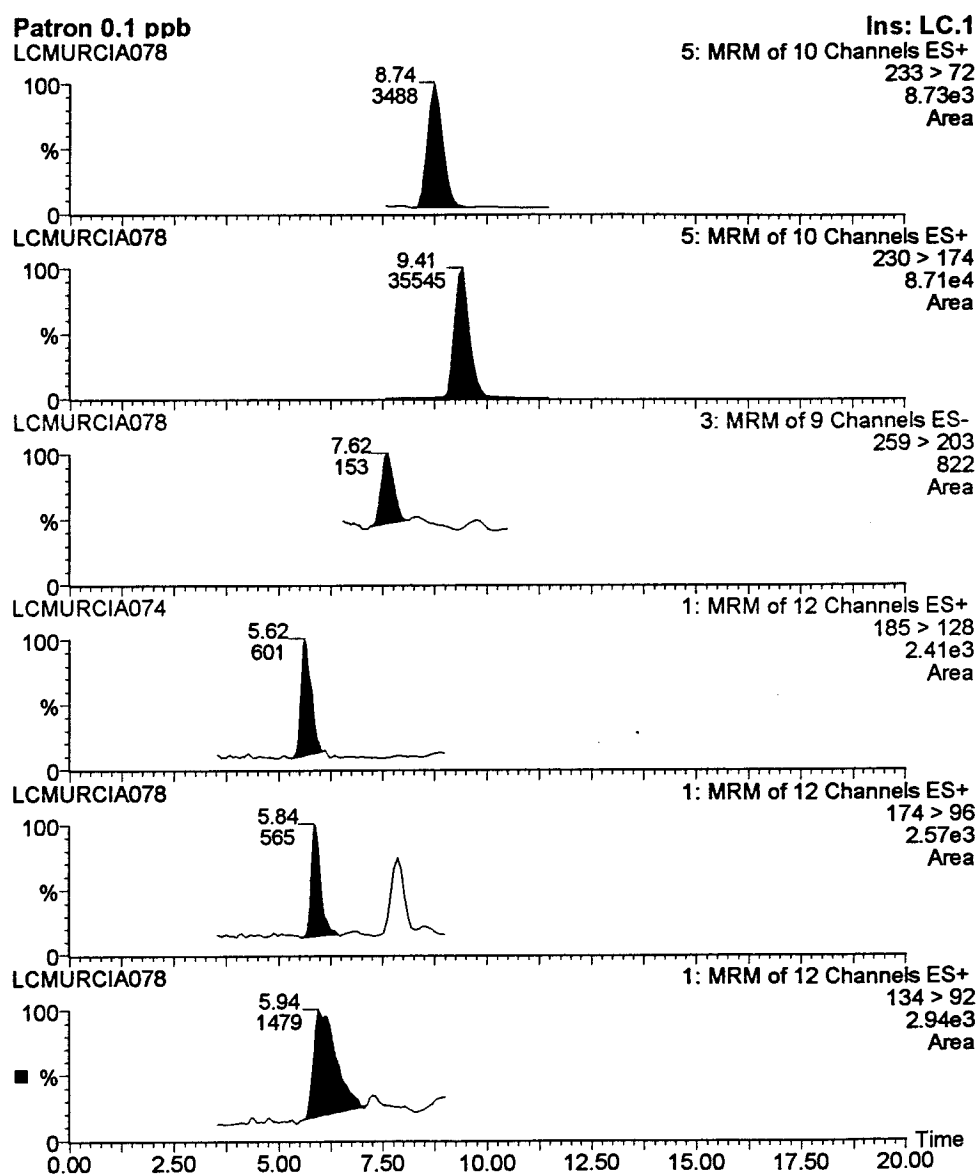


Figura 18. Cromatogramas LC-MS-MS obtenidos para patrones de plaguicidas de concentración 0.1 microg/l (0.1 ppb)
De abajo a arriba 2-aminobenzimidazol, DIA, metomilo, bromacilo, terbutilazina, diuron

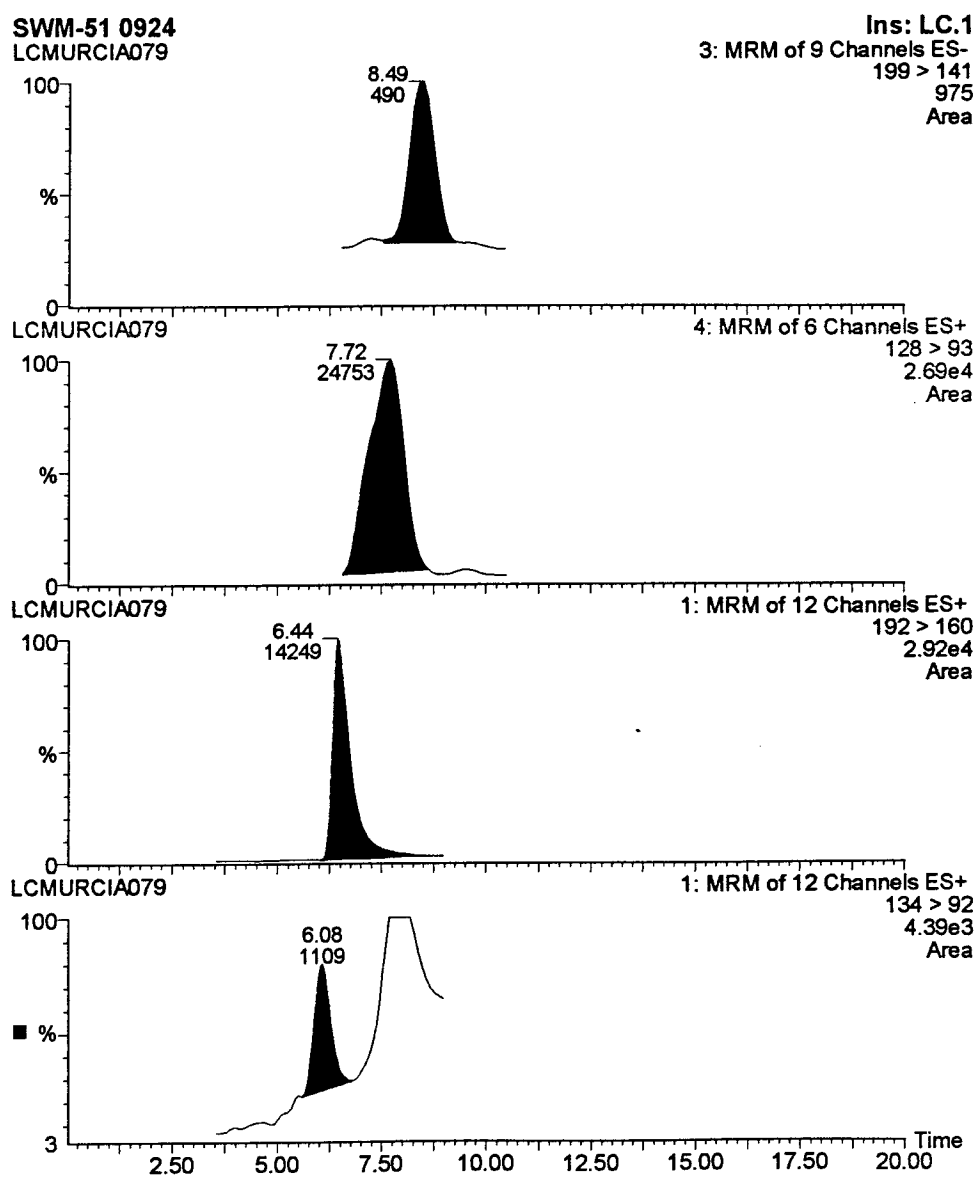


Figura 19. Cromatogramas LC-MS-MS obtenidos para la muestra de agua superficial SW M51 (fecha de muestreo 24-09-2000)
De abajo a arriba 2-aminobenzimidazol, carbendazima, 4-cloroanilina, MCPA

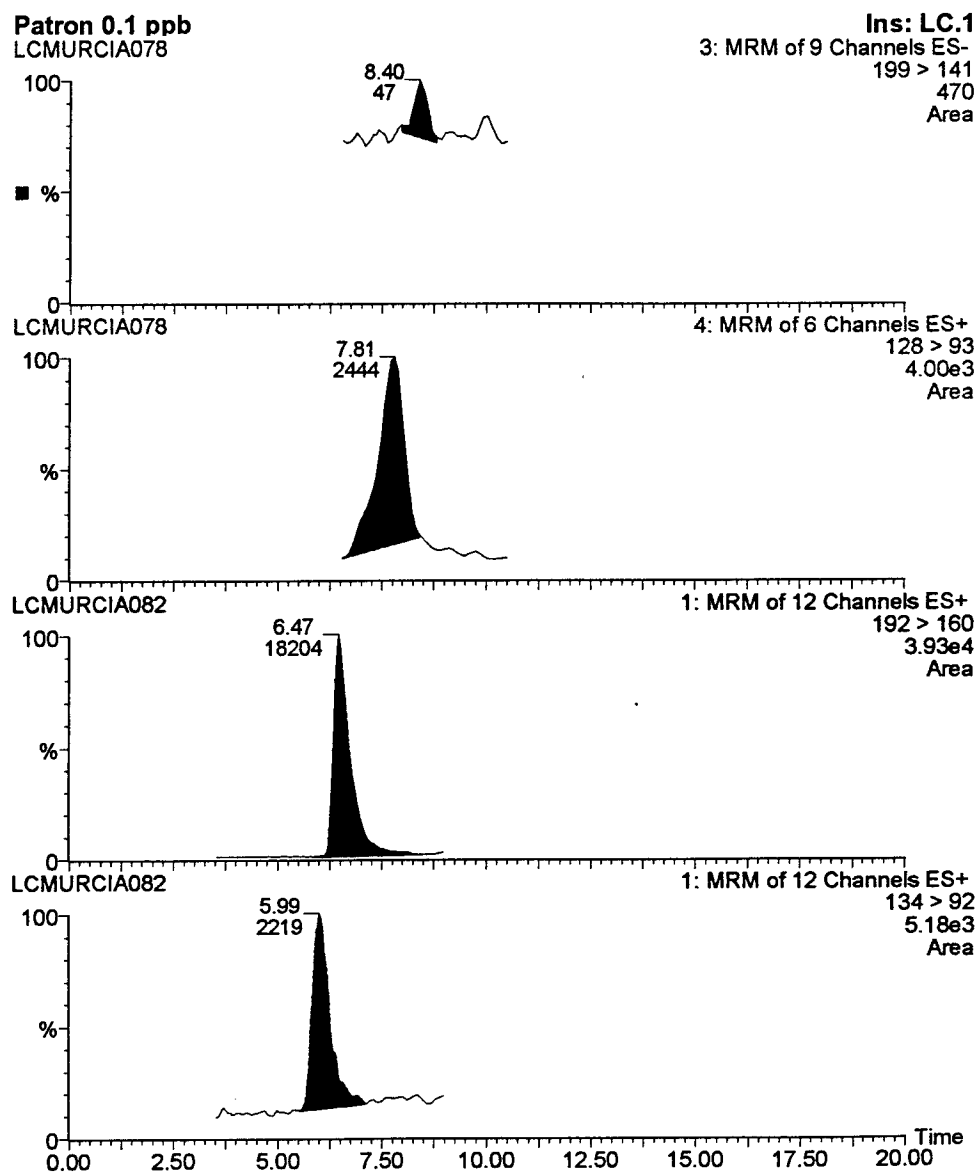


Figura 20. Cromatogramas LC-MS-MS obtenidos para patrones de plaguicidas de concentración 0.1 microg/l (0.1 ppb)
De abajo a arriba 2-aminobenzimidazol, carbendazima, 4-cloroanilina, MCPA

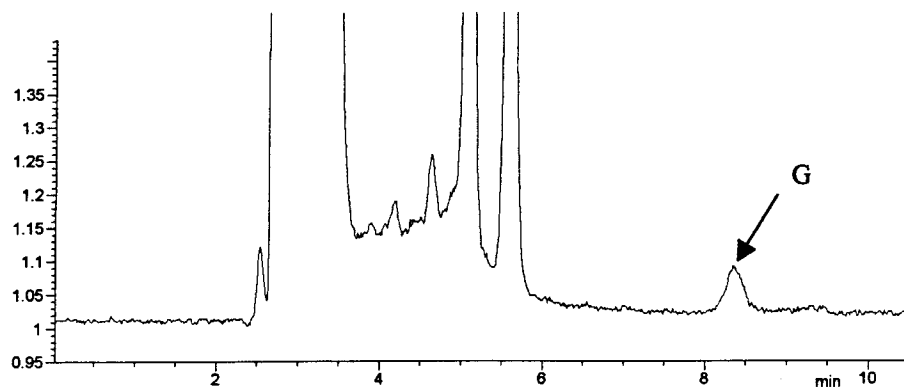


Figura 21. Cromatograma LC-LC-FD de la muestra de agua subterránea GW M13 (fecha de muestreo 24-09-2000) en la que se detecta glifosato a un nivel de concentración de 0.6 ppb.

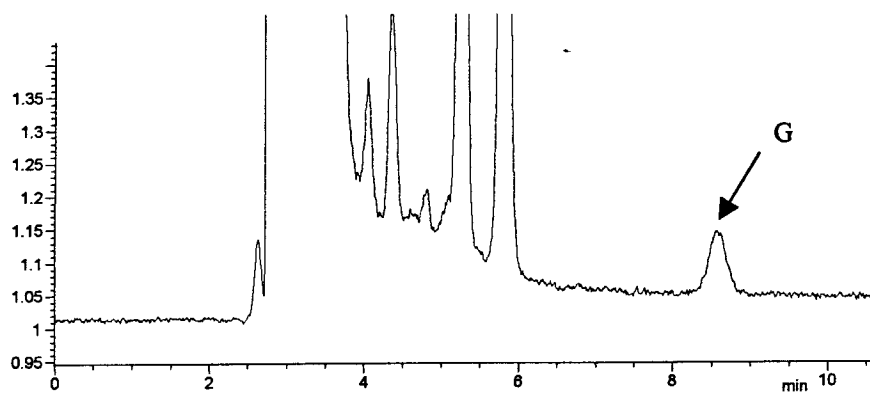


Figura 22. Cromatograma LC-LC-FD de un patrón de glifosato de 1 ppb

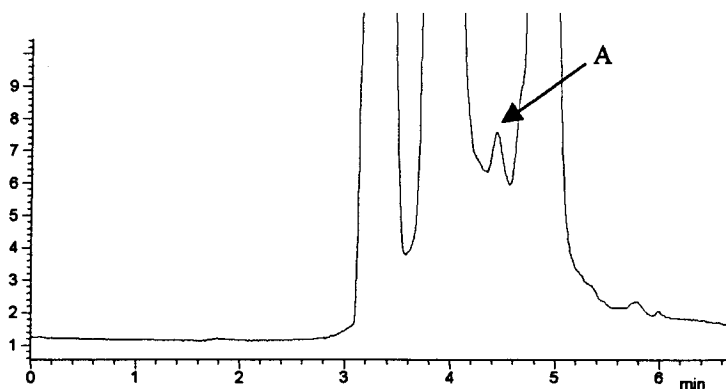


Figura 23. Cromatograma LC-LC-FD de la muestra de agua superficial SW M2 (fecha de muestreo 12-07-2000) en la que se detecta AMPA a un nivel de concentración de 1.7 ppb.

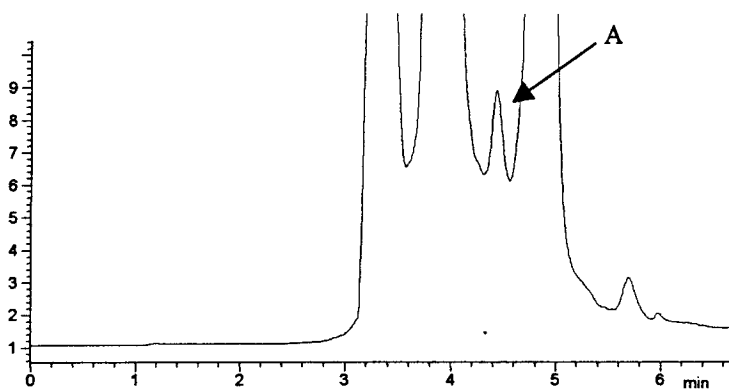


Figura 24. Cromatograma LC-LC-FD de la muestra de agua superficial SW M2 (fecha de muestreo 12-07-2000) fortificada con 2 ppb de AMPA

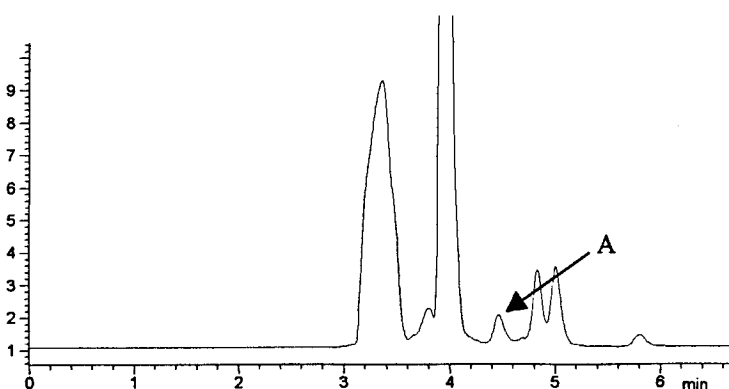


Figura 25. Cromatograma LC-LC-FD de un patrón de AMPA de 1ppb

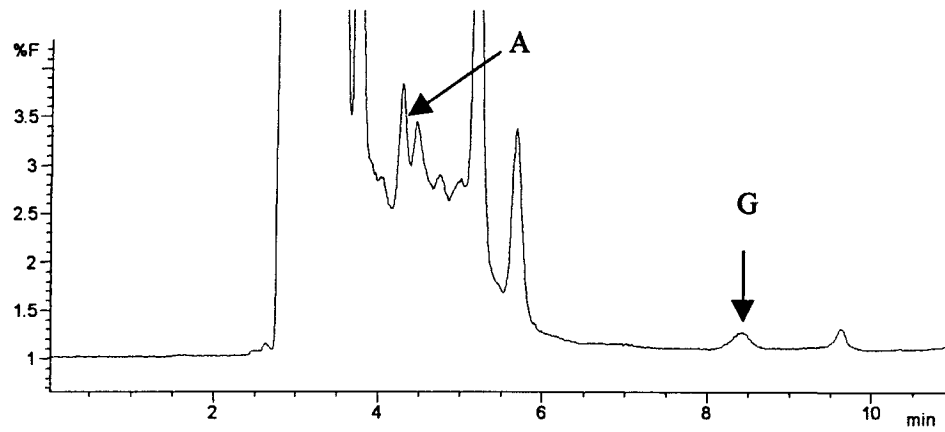


Figura 26. Cromatograma LC-LC-FD de la muestra de agua superficial SW M2 (fecha de muestreo 24-09-2000) en la que se detecta glifosato (2 ppb) y AMPA (2.5 ppb)

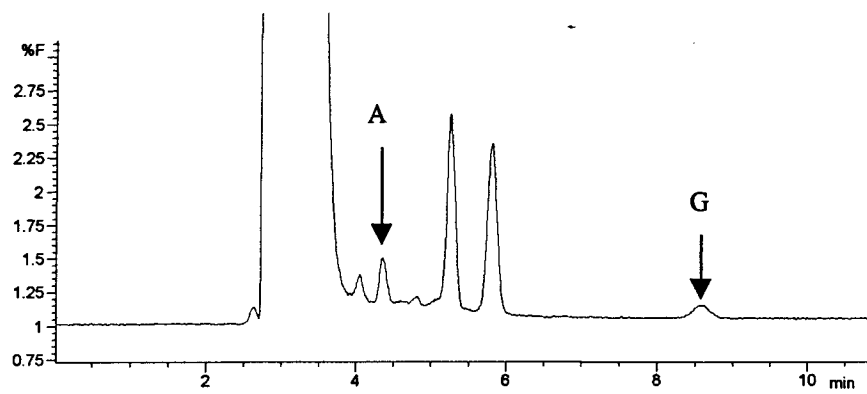


Figura 27. Cromatograma LC-LC-FD de un patrón de glifosato (1 ppb) y AMPA (1 ppb)

El resumen de los datos obtenidos en los análisis de residuos de plaguicidas se indica en la **Tabla 12**, para las 60 muestras de aguas subterráneas analizadas. En esta tabla se resumen los resultados obtenidos en los análisis de las muestras de agua subterránea, con indicación de los compuestos identificados, el número de muestras en que dicho compuesto ha sido encontrado en cada una de las dos campañas, el número total de muestras positivas y el porcentaje de positivos respecto al total de muestras analizadas. También se indica el número de muestras y su porcentaje respecto al total en las que se ha superado el valor de 0.1 microg/l, valor máximo permitido para aguas potables, así como la concentración máxima encontrada.

Se puede observar que los herbicidas son los compuestos más frecuentemente detectados, destacando especialmente las triazinas (simazina, terbutilazina, terbumetona y terbutrina) que se han encontrado en aproximadamente entre un 20-30% de las muestras analizadas. Porcentaje similar se observa en el MCPA (25% de positivos), otro herbicida ampliamente usado en la zona. Bromacilo, diuron y glifosato también aparecen en algunas muestras (8%), aunque en el caso de glifosato el límite de cuantificación del método de análisis (0.1 microg/l) es superior al del resto de herbicidas, lo que puede conducir a una interpretación errónea (por defecto) en cuanto al porcentaje de positivos si se compara con otros herbicidas. Cabe destacar, los altos niveles encontrados en algunos casos, con concentraciones máximas de 1.96 (terbutilazina), 3.33 (bromacilo), 0.43 (MCPA) o 0.60 microg/l (glifosato), muy por encima del valor de 0.1 ppb (microg/l).

Sin embargo, el compuesto más frecuentemente detectado ha sido el fungicida carbendazima que aparece en casi el 90% de muestras, aunque, en general, a concentraciones inferiores a los herbicidas. Su producto de transformación, 2-aminobenzimidazol, también se ha detectado en numerosas muestras. Este fungicida se aplica mucho en la zona estudiada, especialmente en otoño y principios de invierno.

En cuanto a los insecticidas, los más frecuentes han sido los carbamatos, destacando metomilo, carbofuran, pirimicarb y etiofencarb. Sin embargo, en muy pocas ocasiones sus niveles han superado los 0.1 microg/l (solamente metomilo en dos muestras, con un valor máximo de 0.20 ppb). En cuanto a los fosforados, a pesar de su amplio uso, únicamente se han detectado dimetoato, clorpirifos, metidation y

diazinon. El valor de 0.1 ppb solamente se ha superado en dos muestras de agua: una, que contenía 0.11 ppb de dimetoato, y otra muestra que contenía 0.91 microg/l de clorpirifos. En esta última muestra también se detectó su principal producto de transformación, 3,5,6-tricloro-2-piridinol. En ninguna de las muestras analizadas se detectaron los acaricidas investigados.

En términos generales, entre los compuestos detectados se encuentran algunos de los más solubles en agua (glifosato, metomilo, dimetoato, etiofencarb, pirimicarb, todos ellos con solubilidades mayores de 1 g/l), junto a otros con solubilidades relativamente elevadas (bromacilo, terbacilo, MCPA, imidacloprid, carbofuran, con solubilidades superiores a 300 mg/l). Todos estos compuestos se aplican actualmente, en mayor o menor medida, en la agricultura de la zona de estudio. Muchos de ellos, como MCPA, bromacilo, dimetoato, carbofuran o metomilo, se han detectado también en las aguas subterráneas de otros países de la UE y en Estados Unidos (Fielding et al., 1992; Health Council of the Netherlands, 1996). También se han detectado compuestos poco solubles en agua (solubilidad inferior a 50 mg/l), tales como las triazinas simazina, terbutilazina y terbutrina, herbicidas que se encuentran entre los más frecuentemente detectados en Programas de Vigilancia de contaminación de las aguas subterráneas de diversos países europeos. Algo semejante ocurre con el diuron (solubilidad en agua de 42 mg/l), que se ha detectado en cuatro muestras, y que también ha aparecido en otros países europeos y en USA. Sorprende más aún la presencia de diazinón y, especialmente, de clorpirifos, el cual se detectó en una sola muestra a altos niveles de concentración. Esta detección es inesperada pues es conocida su alta adsorción y rápida degradación en suelos, por lo que su presencia en el agua subterránea debería achacarse más a un accidente que a las prácticas habituales en la agricultura.

En cuanto a la carbendazima, se ha detectado en numerosas muestras de agua, a pesar de su baja solubilidad en agua (inferior a 50 mg/l). Este fungicida también se ha detectado en programas de control de aguas subterráneas en Europa.

Es interesante resaltar la detección de algunos productos de transformación pues son muy escasos los datos existentes en la literatura científica sobre este tema. En el trabajo realizado se han detectado siete productos de transformación, entre los que destacan, por su mayor frecuencia, el 2-aminobenzimidazol (procedente de

carbendazima) y el DIA (triazinas). El AMPA (glifosato), carbofuran-7-fenil-3-carbonilo (carbofuran), ácido 6-cloronicotínico (imidacloprid) y 3,5,6-tricloro-2-piridinol (clorpirifos) se han detectado tan sólo una vez, pero su presencia es significativa desde el punto de vista ambiental, como una demostración de cómo los derivados de plaguicidas muy diversos pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas. La presencia del DIA en las aguas subterráneas está ampliamente documentada, y derivados del carbofuran ya se habían detectado en las aguas subterráneas de la provincia de Almería (Barceló y Hennion, 1997). Sin embargo, apenas hemos encontrado antecedentes sobre el resto de metabolitos.

En la **Tabla 13** se muestra el resumen de los resultados para las 6 muestras de aguas superficiales. Los compuestos detectados en este tipo de aguas son, en su mayoría, coincidentes con los encontrados en las aguas subterráneas.

Tabla 12. Resumen de los resultados obtenidos en la determinación de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas de Murcia (año 2000).
Número de total de muestras analizadas 60

Plaguicida	Tipo	Muestras positivas Julio	Muestras positivas Septiembre	Nº total muestras positivas	% detecciones positivas	Nº total muestras > 0.1 microg/l	% detecciones > 0.1 microg/l	Conc máxima encontrada (microg/l)
Fungicidas								
Carbendazima	Benzimidazol	31	19	50	83	2	4	0,264
<i>2-Aminobenzimidazol</i>		5	15	20	30	0	0	0,053
Herbicidas								
Simazina	Triazinas	5	6	11	18	0	0	0,025
Terbutilazina	Triazinas	12	6	18	30	5	8	1,956
Terbutrina	Triazinas	8	3	11	18	1	2	0,312
Terbumetona	Triazinas	10	6	16	27	3	5	0,433
<i>DIA</i>		2	4	6	10	2	4	0,204
Terbacilo	Uracilo	1	0	1	2	0	0	0,031
Bromacilo	Uracilo	2	2	4	7	3	5	3,333
Diuron	Fenilurea	2	3	5	8	2	4	0,265
<i>3,4-dicloroanilina</i>		0	0	0	0	0	0	-
MCPA	Fenoxiácido	4	11	15	25	4	7	0,425
<i>4-Cl-2-Metilfenol</i>		0	0	0	0	0	0	-
Fluazifop	Ariloxifenoxiácido	1	0	0	2	0	0	0,034
Fluoroxipir	Ariloxifenoxiácido	0	0	0	0	0	0	-
Molinato	Tiocarbamato	3	0	3	5	0	0	< 0,025
Tiobencarb	Tiocarbamato	0	0	0	0	0	0	-
Pendimetalina	Anilina	0	0	0	0	0	0	-
Glifosato	Fosfónico	0	4	4	7	4	7	0,60
<i>AMPA</i>		1	0	1	2	1	2	0,80
Fomesafen	Dinitrofenileter	1	0	1	2	0	0	< 0,025
Insecticidas								
Pirimicarb	Carbamatos	2	3	5	8	0	0	0,069
Oxamilo	Carbamatos	0	0	0	0	0	0	-
Metomilo	Carbamatos	5	3	8	13	2	4	0,203
Carbofuran		5	2	7	13	0	0	0,052
<i>Carbofuran-3-OH</i>		0	0	0	0	0	0	-
<i>Carbofuran-7-PhOH-3d</i>		1	0	0	2	0	0	0,027

Plaguicida	Tipo	Muestras positivas Julio	Muestras positivas Septiembre	N° total muestras positivas	% detecciones positivas	N° total muestras > 0.1 microg/l	% detecciones > 0.1 microg/l	Conc máxima encontrada (microg/l)
<i>Carbofuran-3-CO</i>		0	0	0	0	0	0	-
Etiofencarb	Carbamatos	5	10	15	25	0	0	0,025
Metiocarb	Carbamatos	0	0	0	0	0	0	-
Carbosulfan	Carbamatos	0	0	0	0	0	0	-
<i>Carbofuran y metabol</i>								
Dimetoato	Fosforados	1	0	1	2	1	2	0,104
Clorpirifos	Fosforados	0	1	1	2	1	2	0,914
<i>TCP</i>		0	4	4	7	2	4	1,971
Metil-Clorpirifos	Fosforados	0	0	0	0	0	0	-
Fenitroton	Fosforados	-	-	-	-			
<i>3-metil-p-nitrofenol</i>		0	0	0	0	0	0	-
Metil-Azinfos	Fosforados	0	0	0	0	0	0	-
Quinalphos	Fosforados	0	0	0	0	0	0	-
Metidation	Fosforados	1	2	3	5	0	0	< 0,025
Diazinon	Fosforados	7	0	7	13	0	0	< 0,025
Mecarbam	Fosforados	0	0	0	0	0	0	-
Malation	Fosforados	0	0	0	0	0	0	-
Fention	Fosforados	0	0	0	0	0	0	-
Metil-Pirimifos	Fosforados	0	0	0	0	0	0	-
Imidacloprid	Nitroguanidina	2	2	4	7	0	0	0,068
<i>Acido 6-cloronicotinico</i>		1	0	1	2	0	0	< 0.025
Diflubenzuron	Benzoilurea	-	-	-	-			
<i>4-Cloroanilina</i>		0	2	2	4	1	2	0,132
<i>Acido difluorobenzoico</i>		0	0	0	0	0	0	-
Piriproxifen	Mimético hormonal	0	0	0	0	0	0	-
Buprofezin	Tiadiazina	0	0	0	0	0	0	-
Acaricidas								
Piridafention	Fosforado	0	1	1	2	0	0	-
Tebufenpirad	Carboxamida	0	0	0	0	0	0	-
Hexitiazox	Carboxamida	0	0	0	0	0	0	-
Piridaben	Piridazinona	0	0	0	0	0	0	-

Tabla 13. Resumen de los resultados obtenidos en la determinación de residuos de plaguicidas en aguas superficiales del río Segura (año 2000). Número de total de muestras analizadas 6

Plaguicida	Tipo	N° muestras positivas Julio	N° muestras positivas Septiembre	N° total muestras positivas	N° total muestras > 0.1 microg/l	Conc máxima encontrada microg/l
Fungicidas						
Carbendazima	Benzimidazol	3	3	6	3	0,501
<i>2-Aminobenzimidazol</i>		3	3	6	4	0,233
Herbicidas						
Simazina	Triazinas	2	0	2	0	< 0,025
Terbutilazina	Triazinas	3	3	6	0	< 0,025
Terbutrina	Triazinas	2	1	3	0	< 0,025
Terbumetona	Triazinas	0	1	1	0	< 0,025
<i>DIA</i>		1	0	1	0	0,030
Terbacilo	Uracilo	0	0	0	0	-
Bromacilo	Uracilo	0	0	0	0	-
Diuron	Fenilurea	3	1	4	1	0,101
<i>3,4-dicloroanilina</i>		0	0	0	0	-
MCPA	Fenoxiácido	3	3	6	3	1,673
<i>4-Cl-2-Metilfenol</i>		0	0	0	0	-
Fluazifop	Ariloxifenoxiácido	0	0	0	0	-
Fluoroxipir	Ariloxifenoxiácido	0	0	0	0	-
Molinato	Tiocarbamato	2	0	2	0	< 0,025
Tiobencarb	Tiocarbamato	0	0	0	0	-
Pendimetalina	Anilina	0	0	0	0	-
Glifosato	Fosfónico	0	2	2	2	2,0
<i>AMPA</i>		3	2	5	5	2,5
Fomesafen	Dinitrofenileter	0	0	0	0	-
Insecticidas						
Pirimicarb	Carbamatos	3	2	5	0	0,025
Oxamilo	Carbamatos	0	0	0	0	-
Metomilo	Carbamatos	0	0	0	0	-
Carbofuran		3	3	6	0	< 0,025
<i>Carbofuran-3-OH</i>		0	0	0	0	-
<i>Carbofuran-7-PhOH-3d</i>		0	0	1	0	-

Plaguicida	Tipo	N° muestras positivas Julio	N° muestras positivas Septiembre	N° total muestras positivas	N° total muestras > 0.1 microg/l	Conc máxima encontrada microg/l
<i>Carbofuran-3-CO</i>		0	0	0	0	-
Etiofencarb	Carbamatos	0	0	0	0	-
Metiocarb	Carbamatos	0	0	0	0	-
Carbosulfan	Carbamatos	0	0	0	0	-
<i>Carbofuran y metabol</i>						
Dimetoato	Fosforados	0	0	0	0	-
Clorpirifos	Fosforados	1	1	2	2	0,223
<i>TCP</i>		0	0	0	0	-
Metil-Clorpirifos	Fosforados	0	0	0	0	-
Fenitrothion	Fosforados	-	-	-		
<i>3-metil-p-nitrofenol</i>		0	0	0	0	-
Metil-Azinfos	Fosforados	0	0	0	0	-
Quinalphos	Fosforados	0	0	0	0	-
Metidation	Fosforados	1	3	4	0	0,032
Diazinon	Fosforados	3	0	3	0	0,082
Mecarbam	Fosforados	0	0	0	0	-
Malation	Fosforados	0	0	0	0	-
Fention	Fosforados	1	0	1	0	0,068
Metil-Pirimifos	Fosforados	1	0	1	0	< 0,025
Imidacloprid	Nitroguanidina	0	0	0	0	-
<i>Acido 6-cloronicotinico</i>		0	0	0	0	-
Diflubenzuron	Benzoilurea	-	-	-		
<i>4-Cloroanilina</i>		1	3	4	4	1,596
<i>Acido difluorobenzoico</i>		0	0	0	0	-
Buprofezin	Tiadiazina	3	3	6	0	< 0,025
Piriproxifen	Mimético hormonal	1	0	1	0	< 0,025
Acaricidas						
Piridafention	Fosforado	0	0	0	0	-
Tebufenpirad	Carboxamida	0	0	0	0	-
Hexitiazox	Carboxamida	0	0	0	0	-
Piridaben	Piridazinona	0	0	0	0	-

6.5. CRITERIOS DE CALIDAD

Según la Reglamentación Técnico Sanitaria para el abastecimiento y control de las aguas de consumo público (Real Decreto 1138/1990, de 14 de septiembre; BOE, nº 226, 20 de septiembre de 1990), las concentraciones máximas admisibles de plaguicidas en aguas son de 0.1 microg/l por compuesto individual y 0.5 microg/l para la suma total de compuestos.

Si bien ninguna de las captaciones muestreadas es utilizada para abastecimiento público, los parámetros establecidos por la legislación pueden ser un sistema de referencia para calibrar la magnitud de las concentraciones encontradas. Por otra parte, podría ser que en las aguas controladas existan compuestos que no han sido analizados en este informe.

En la **tabla 14** se indican los puntos de muestreo de agua subterránea (**figura 28**) en que la suma de las concentraciones de los plaguicidas y metabolitos superan los 0.5 microg/l:

Tabla 14. Puntos en los que se supera el límite de 0.5 microg/l para la suma de concentraciones de los plaguicidas encontrados

Punto	Julio 2000	Septiembre 2000
GW-M1	0.8	
GW-M3	5.194	4.042
GW-M9B		0.526
GW-M13		0.701
GW-M17		0.678
GW-M27	2.464	
GW-M32		0.525
GW-M34	0.455	
GW-M40	0.861	0.644
GW-M50	0.166	2.456
GW-M54		0.596

Estos puntos, con la excepción del M27, situado cerca de Beniaján, se encuentran en la margen izquierda del río, sin duda la que presenta mayor grado de contaminación por plaguicidas, como se muestra en la **figura 1**. El punto más contaminado es el M3, en el que se supera el límite en más de diez veces.

En general, parece deducirse que el grado de contaminación sea mayor en la campaña de septiembre que en la de julio, aunque ello no signifique que pueda deducirse ninguna pauta evolutiva. El número de factores que afectan a la movilidad y presencia de los plaguicidas es tan elevado y de tan compleja interpretación que ni siquiera la temporalidad de las máximas aplicaciones pueda ser una razón válida para justificar, por sí sola, esta distribución temporal.

Por compuestos individuales, el límite establecido por la legislación para las aguas de consumo público es de 0.1 microg/l. En la **tabla 15** se indican los puntos en que se supera dicho límite.

Tabla 15. Puntos en los que se supera el límite de 0.1 microg/l para distintos compuestos

Compuesto		Puntos
Fungicidas	Carbendazima	GW-M34, GW-M39
Herbicidas	Terbutilazina	GW-M3, GW-M27, GW-M40
	DIA	GW-M3
	Terbutrina	GW-M27
	Terbumetona	GW-M3
	Bromacilo	GW-M3, GW-M40
	Diuron	GW-M3, SW-M52
	Glifosato	GW-M9B, GW-M13, GW-M17, GW-M32
	AMPA	GW-M1
	MCPA	GW-M13, GW-M50, GW-M54
Insecticidas	Metomilo	GW-M3, GW-M34
	Dimetoato	GW-M27
	Clorpirifos	GW-M50, SW-M51
	Tricloropiridinol	GW-M50
	4- cloroanilina	GW-M54

De la misma manera, la mayor parte de estos puntos, con la notable excepción del M-27, se encuentran en la margen izquierda del Segura (figuras 29, 30 y 31).

En lo que se refiere a las aguas superficiales, el límite de 0.1 microg/l se supera para el glifosato, AMPA, clorpirifos, carbendazima, diuron, 2-aminobenzimidazol, 4-cloroanilina y MCPA. La suma de concentraciones se muestra en la tabla 16. El contenido de plaguicidas de las aguas superficiales es bastante elevado y se han detectado numerosas especies, sin embargo no se ha de olvidar el periodo puntual de

los muestreos realizados y la mala calidad en general de las aguas, con el condicionante de la gran variabilidad de ésta. En este sentido y especialmente cuando se producen los desembalses para los riegos, la calidad de las aguas superficiales mejora sustancialmente. En el deterioro de la calidad influye el sistema de riego de la vega con una basta red de acequias y azarbes sin impermeabilizar, recibiendo los excesos de riego con el arrastre de todo tipo de productos aplicados en la huerta murciana, fertilizantes y plaguicidas en su mayoría. Todo ello, junto con los vertidos incontrolados recibidos a lo largo del cauce, hacen poco viable una interpretación de los contenidos observados en las aguas superficiales salvo la de conocer los posibles contaminantes que van a afectar a las aguas subterráneas así como posibles efectos de degradación de los mismos.

*Tabla 16. Suma de las concentraciones de plaguicidas en aguas superficiales
(microg/l)*

Punto	Julio 2000	Septiembre 2000
SW-M2	1.056	7.105
SW-M51	1.788	3.051
SW-M52	2.652	2.609

Puntos con mayor contaminación por plaguicidas

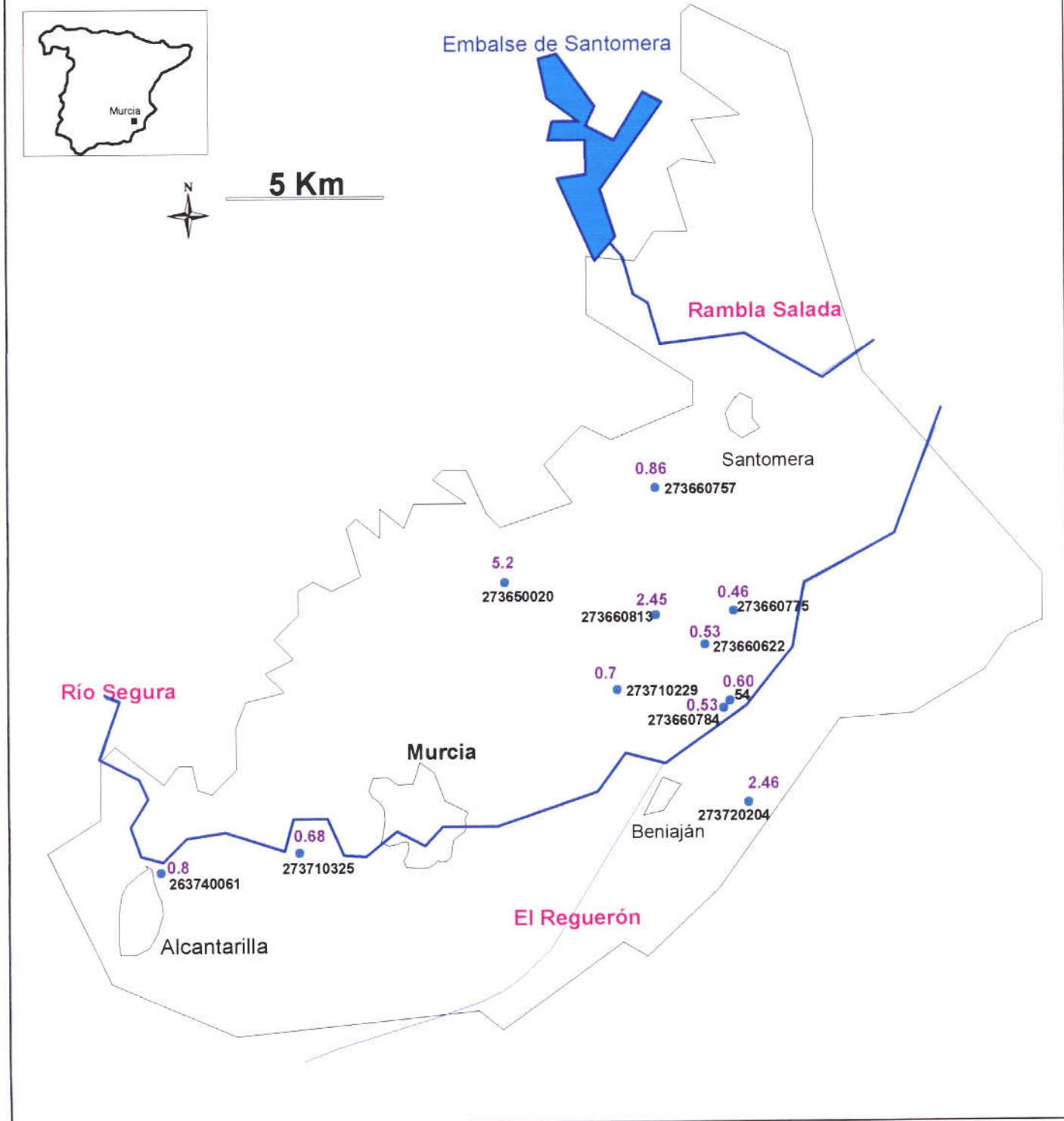


Figura 28. Puntos en los que se supera el límite de 0,5 microgramos/l para la suma de concentraciones de plaguicidas encontrados (las cifras en color expresan la concentración encontrada)

Puntos con mayor contaminación por Fungicidas

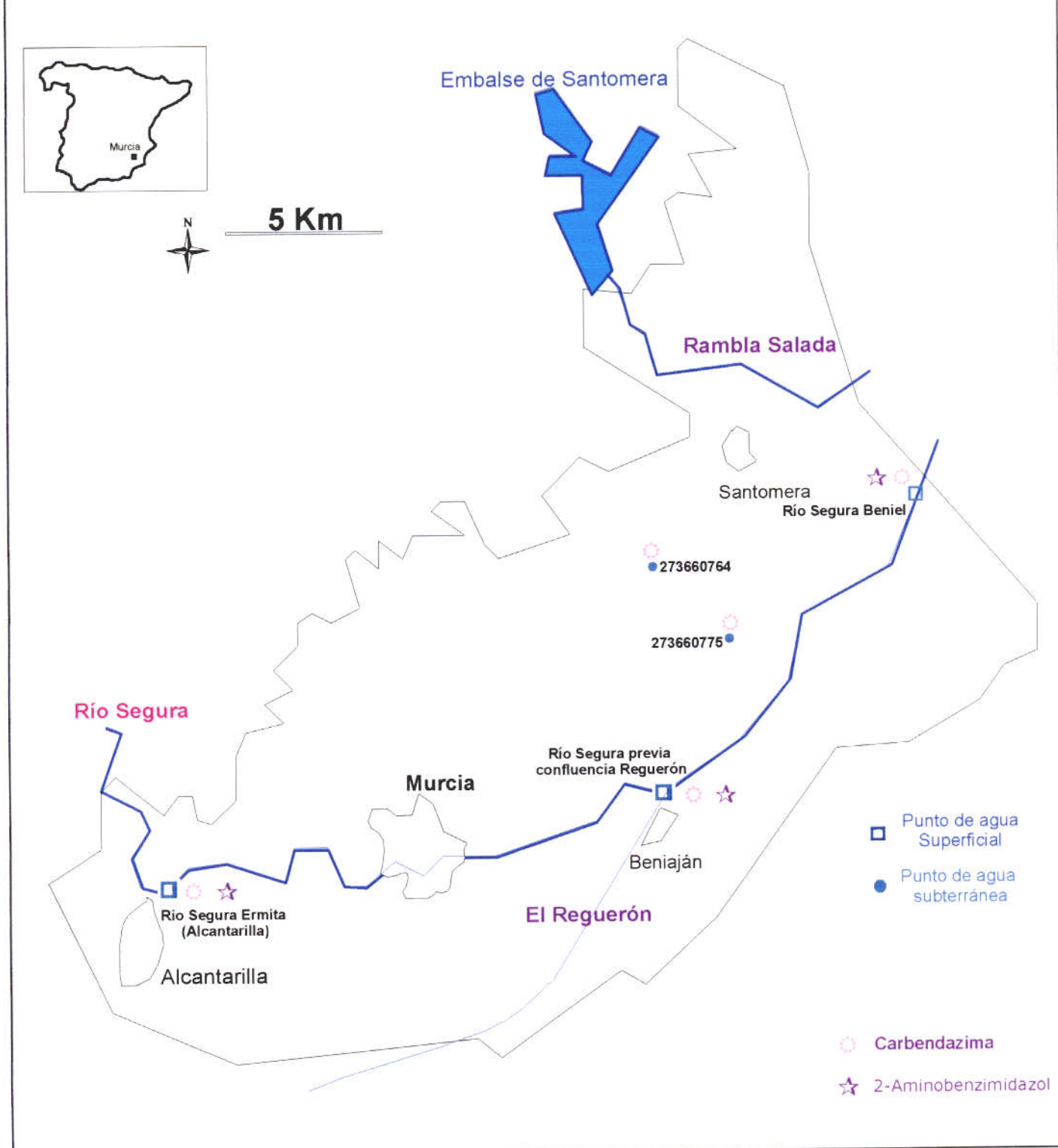


Figura 29. Puntos en los que se supera el límite de 0,1 microgramos/l para algún fungicida.

Puntos con mayor contaminación por Herbicidas



Figura 30. Puntos en los que se supera el límite de 0,1 microgramos/l para algún herbicida.

Puntos con mayor contaminación por Insecticidas

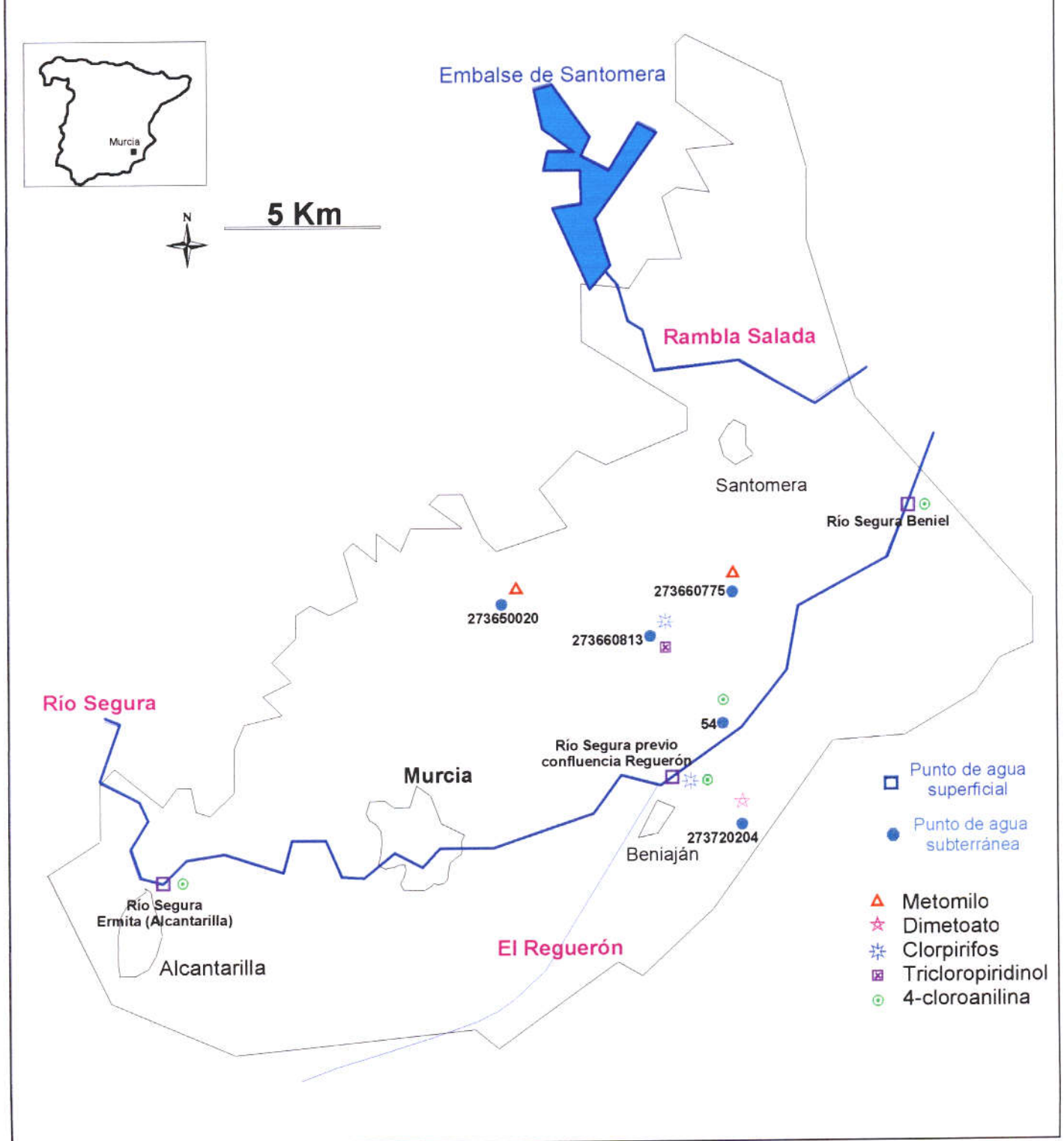


Figura 31. Puntos en los que se supera el límite de 0,1 microgramos/l para algún insecticida.

7. ENSAYOS DE ADSORCIÓN EN SUELOS

La retención es uno de los procesos clave que afectan al destino de los plaguicidas en el medio suelo-agua, y, por tanto, a su presencia posterior en las aguas subterráneas. El término retención se refiere a la capacidad del suelo de inmovilizar un plaguicida, u otra molécula orgánica, y de prevenir el movimiento de dicha molécula fuera de la matriz del suelo. Según esto, la retención está afectada fundamentalmente por los procesos de adsorción, aunque también incluye la absorción en la matriz del suelo y organismos (microorganismos y plantas). La retención, además de controlar y ser controlada por los procesos de transformación química y biológica, influye en el transporte hacia la atmósfera, el agua subterránea y el agua superficial, siendo un factor primario de influencia sobre la eficacia de los plaguicidas aplicados directamente al suelo.

Los estudios de adsorción se llevan a cabo, generalmente, mediante experimentos denominados en *batch* (por lotes), que se basan en la agitación de una disolución acuosa conteniendo los plaguicidas, con una cantidad determinada de suelo. Pasado un tiempo, durante el cual se supone se alcanza el equilibrio, se determina la concentración de los plaguicidas en el líquido sobrenadante, considerando que la diferencia entre ésta y la concentración inicial es la cantidad de plaguicida adsorbida sobre el suelo. Con los datos experimentales obtenidos, se pueden calcular los coeficientes de distribución, según la expresión:

$$K_d = \frac{\mu\text{g plaguicida} / \text{g suelo}}{\mu\text{g plaguicida} / \text{g agua}}$$

K_d es el coeficiente de distribución de cada plaguicida entre el agua y el suelo. Este valor no es constante y varía considerablemente en función de las propiedades del suelo estudiado. A pesar de ello, existe una forma de normalizar los valores de dicho coeficiente, en base al contenido de materia orgánica, para obtener una constante de adsorción (K_{oc}) aplicable a todo tipo de suelos. Esta constante se puede obtener según la expresión:

$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{\% \text{Corgánico}}$$

Sin embargo, la mayoría de autores indican que los procesos de adsorción de plaguicidas en suelos se pueden estudiar mejor utilizando modelos basados en la isoterma de Freundlich, que se obtiene determinando la adsorción en una serie de sistemas con concentraciones diferentes (Kanazawa, 1989; Lafrance et al., 1988; Santos-Buelga et al., 1992). La ecuación correspondiente a la isoterma de Freundlich es:

$$C_s = KC_e^n$$

$$\ln C_s = \ln K + n \cdot \ln C_e$$

donde C_s es la cantidad adsorbida de cada plaguicida sobre el suelo (microg/g suelo), C_e es la concentración de la disolución acuosa en el equilibrio (microg/ml disolución), y K y n son constantes características del suelo y plaguicida.

Los procesos de adsorción tienen gran influencia en el comportamiento y destino final de los plaguicidas en el medio ambiente. Debido, precisamente, a que el conocimiento de estos fenómenos es una herramienta fundamental para los estudios de movimiento de plaguicidas en el suelo, se han realizado unas experiencias destinadas a la obtención de los coeficientes de adsorción de seis plaguicidas seleccionados en tres muestras de suelos, de la zona de estudio.

El primero de los suelos, MU-1, corresponde a una muestra tomada en las inmediaciones del pozo M3, entre 0 y 20 cm de profundidad. Las otras dos muestras, MU-2 y MU-3, corresponden al mismo punto, a profundidades respectivas de 0 a 20 cm la primera y 40-60 cm la segunda. Este suelo está tomado en las inmediaciones del pozo M34.

La elección de estos suelos se ha realizado de acuerdo a los resultados obtenidos en los análisis de las muestras de agua, de manera que se han seleccionado las áreas con mayor número de identificaciones positivas y con concentraciones más elevadas de ciertos compuestos. En la **Tabla 17** se muestran las propiedades físico-químicas de los suelos estudiados, cuya clasificación genérica es entisoles de tipo torrifluent.

Los plaguicidas seleccionados para los experimentos de adsorción han sido seis: cuatro herbicidas (terbutilazina, MCPA, terbacilo y diuron), un fungicida (carbendazima) y un insecticida (metomilo), que se encuentran entre los más frecuentemente detectados en las aguas subterráneas.

Tabla 17. Características físico-químicas de los suelos estudiados

Suelo	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	% Materia Orgánica	%Cárbono orgánico total	% arena	% arcilla	% limo
Suelo 1	8.4	0.437	1.9	1.1	45	23	32
Suelo 2	8.2	0.655	2.4	1.4	11	48	41
Suelo 3	8.4	0.660	1.1	0.7	10	53	37

Las muestras de suelo se secaron a temperatura ambiente durante 48 horas, se trituraron y tamizaron separando la fracción menor de 2 mm.

Se han efectuado ensayos de adsorción (en batch) sobre tres suelos seleccionados. Las experiencias se han realizado tomando 10 g de suelo, que permaneció en contacto (en agitación) con 20 ml de disolución acuosa del plaguicida en concentración variable (cinco concentraciones entre 10 y 1000 microg/l, más un blanco). El tiempo de contacto se estableció en 24 horas y en 7 días. La constante de distribución del plaguicida entre el agua y el suelo (K_d) se obtuvo a partir de los datos de C_s (concentración del plaguicida en el suelo) y de C_e (concentración del plaguicida en la disolución acuosa en el equilibrio). Los valores de C_s y C_e se determinaron analizando la disolución acuosa una vez transcurrido el tiempo seleccionado de agitación.

El procedimiento experimental fue el siguiente: en un frasco de vidrio de 100 ml, de boca ancha, se pesaron 10 g de suelo y se añadieron 20 ml de disolución acuosa de la mezcla de los plaguicidas de concentración conocida. Se agitó en agitador-vibrador durante un cierto tiempo (24 h o 7 días), pasado el cual se centrifugó la suspensión suelo-agua a 1500 rpm durante 10 minutos, separándose el líquido sobrenadante para determinar la concentración de los plaguicidas (Beltran, 1995)

A partir de la concentración en equilibrio de la fase acuosa (C_e) se calculó por diferencia la concentración de los plaguicidas adsorbidos sobre el suelo (C_s).

En las Figuras 31 a 36 se presentan los datos obtenidos para las isothermas de adsorción, así como las rectas ajustadas para cada isoterma según la ecuación:

$$C_s = K_d \cdot C_e$$

en donde C_s es la concentración de plaguicida en el suelo (microg/kg), C_e es la concentración en solución (microg/l) y K_d es el coeficiente de adsorción (l/kg).

En las Tablas 18 y 19 se muestran los resultados correspondientes al análisis de regresión lineal de las isothermas anteriores, para cada plaguicida y tipo de suelo.

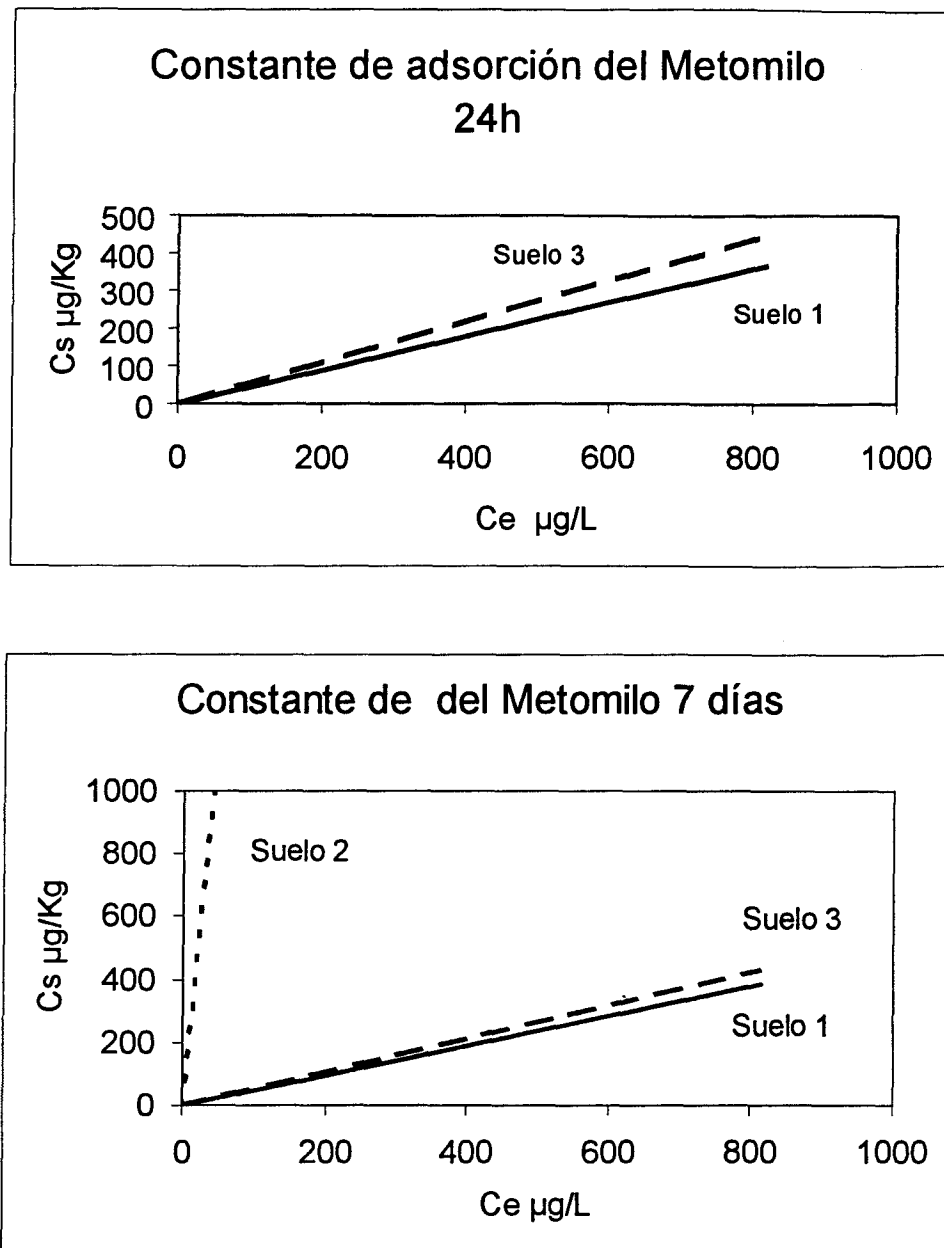


Figura 32. Isotermas de adsorción para el insecticida metomilo obtenidas mediante experimentos en batch en muestras de suelo

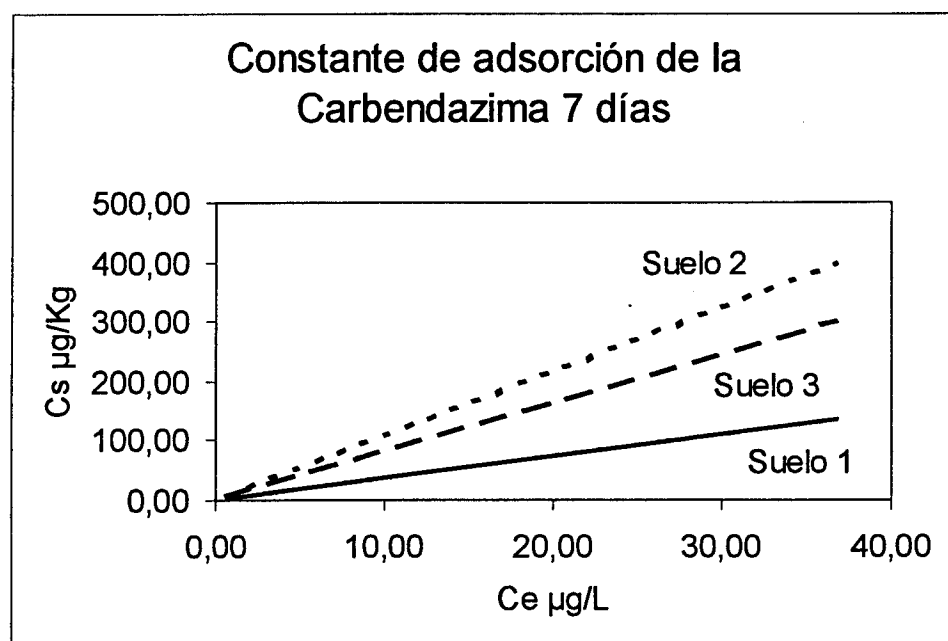
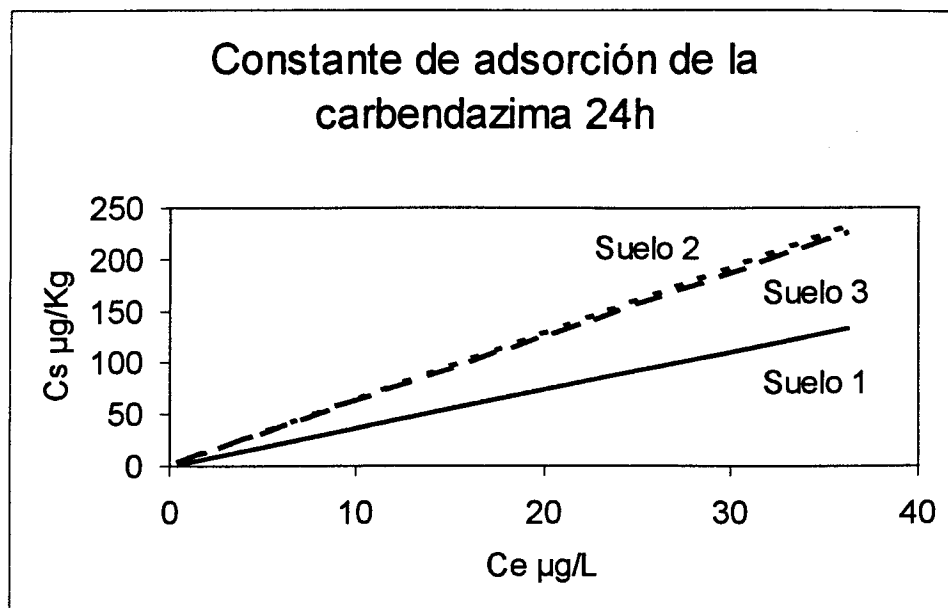


Figura 33. Isotermas de adsorción para el fungicida carbendazima obtenidas mediante experimentos en batch en muestras de suelo

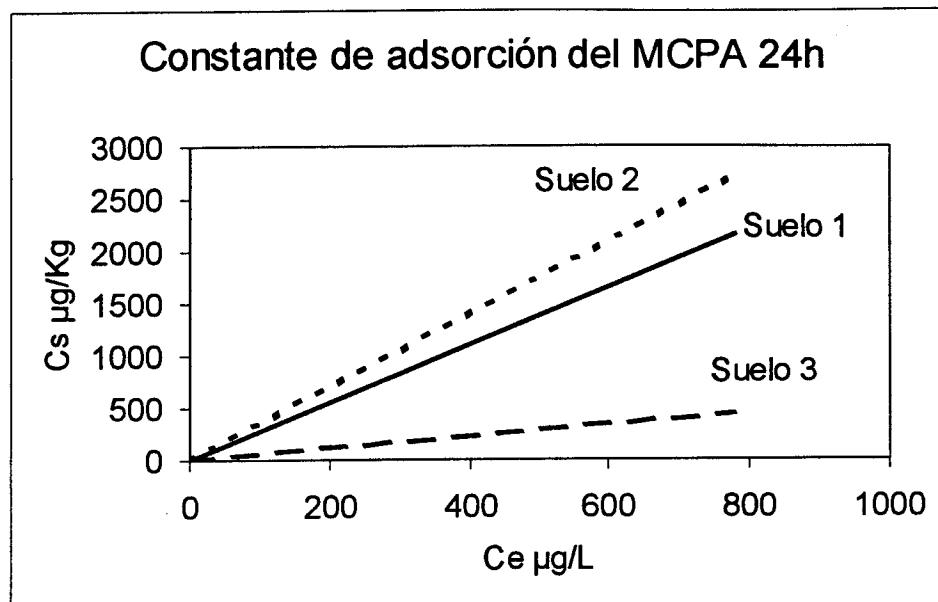


Figura 34. Isotermas de adsorción para el herbicida MCPA obtenidas mediante experimentos en batch en muestras de suelo

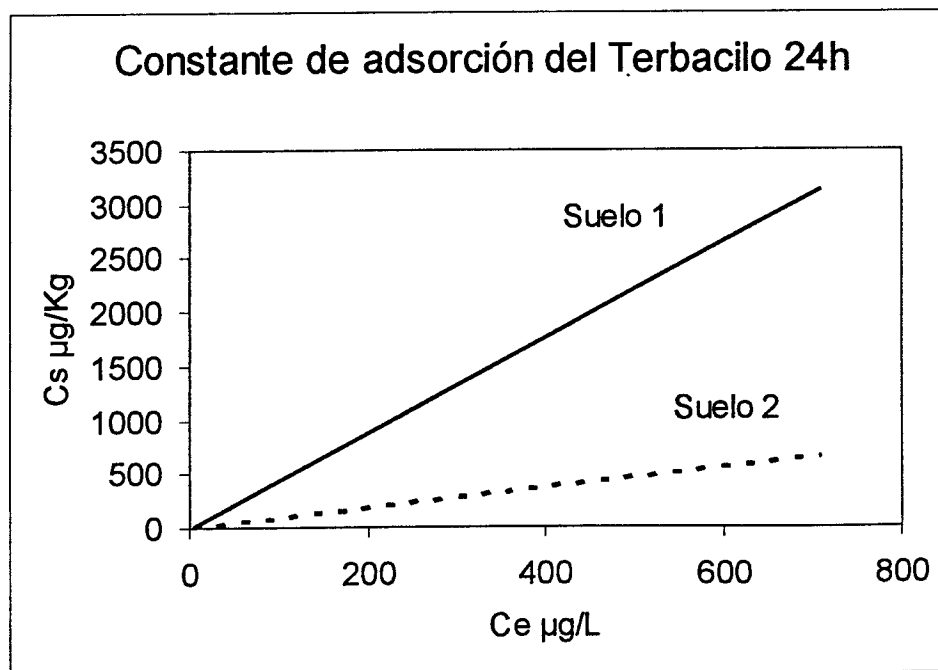


Figura 35. Isotermas de adsorción para el herbicida terbacilo obtenidas mediante experimentos en batch en muestras de suelo

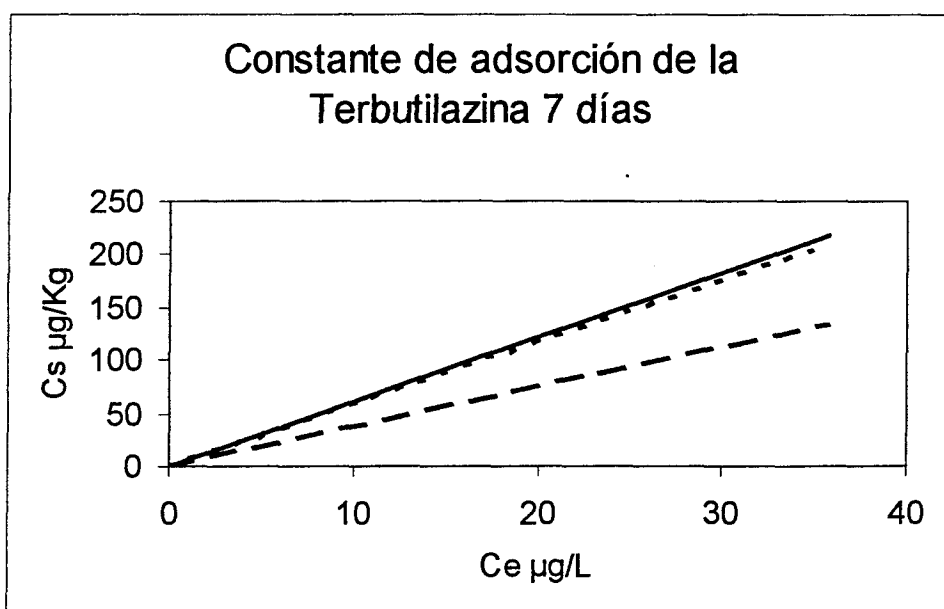
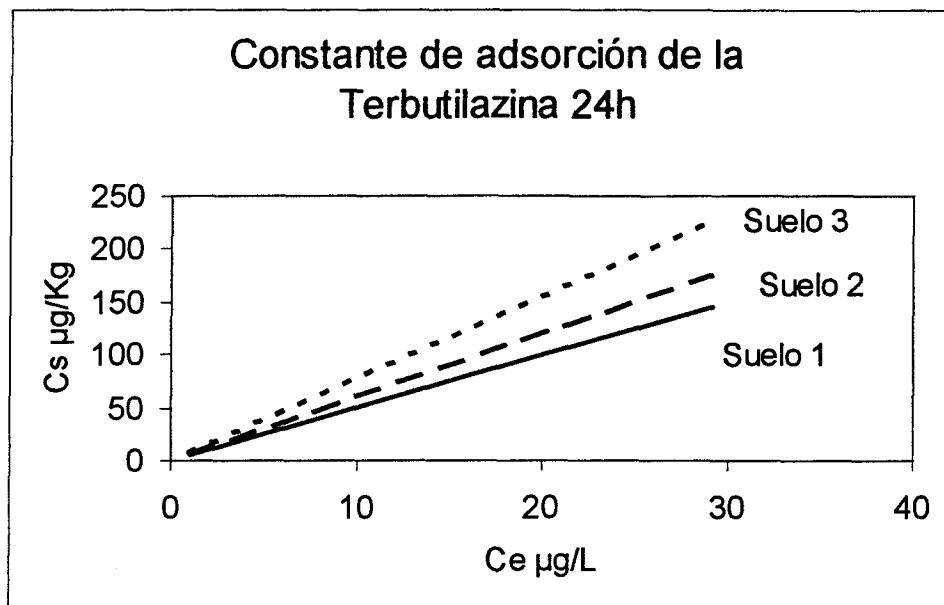


Figura 36. Isotermas de adsorción para el herbicida terbutilazina obtenidas mediante experimentos en batch en muestras de suelo

Tabla 18. Propiedades físico-químicas de los plaguicidas seleccionados. Resultados obtenidos en los estudios de adsorción (ensayos de adsorción en batch a 24 horas)

Plaguicida	Koc*	Kow* (logP)	Coeficientes de adsorción en los suelos estudiados (presente trabajo)								
			Suelo 1			Suelo2			Suelo3		
			r	Kd	Koc	r	Kd	Koc	r	Kd	Koc
Metomilo	72	0.093	0.9987	0.45	41	--	--	--	0.9979	0.55	79
Carbendazima	200-250	1.38 (pH 5)	0.9486	3.7	336	0.9681	6.4	457	0.8071	6.2	886
MCPA	1000 (e)	0.46 (pH 5)	0.9628	2.7	245	0.9987	3.5	250	0.9650	0.6	86
Terbacilo	55	1.91	0.9129	4.4	400	0.8653	0.9	64	--	-	-
Terbutilazina	162-278	3.21	0.9843	4.9	445	0.9848	7.7	550	0.9848	6.0	857

* Datos obtenidos de bibliografía . (e) valor estimado

Tabla 19. Propiedades físico-químicas de los plaguicidas seleccionados. Resultados obtenidos en los estudios de adsorción (ensayos de adsorción en batch a 7 días)

			Coeficientes de adsorción en los suelos estudiados (presente trabajo)								
			Suelo 1			Suelo2			Suelo3		
			Plaguicida	Koc*	Kow* (logP)	r	Kd	Koc	r	Kd	Koc
Metomilo	72	0.093	0.9854	0.5	43	--	--	--	0.9959	0.5	76
Carbendazima	200-250	1.38 (pH 5)	0.8848	3.7	336	0.8568	10.8	771	0.8522	8.1	1160
Terbutilazina	162-278	3.21				0.9230	5.9	421	0.9228	3.8	543

* Datos obtenidos de bibliografía (e) valor estimado

En algunos casos, las isothermas presentan un grado de curvatura más o menos acusado en el rango de concentraciones altas. Este comportamiento indica que los fenómenos de adsorción correspondientes no resultan descritos adecuadamente por la ecuación anterior: esto ocurre con algunos plaguicidas, como la carbendazima, terbutilazina y diuron, para los que únicamente se obtiene una representación lineal en la zona baja de concentraciones. En estos casos es más recomendable la aplicación de la isoterma de Freundlich, según la ecuación:

$$C_s = K_F \cdot C_e^n$$

en donde C_s es la concentración de plaguicida en el suelo (microg/kg), C_e es la concentración en solución (microg/l), K_F es el coeficiente de adsorción de Freundlich y n es un coeficiente que indica el grado de adsorción.

En las **figuras 37 a 41** se muestran las isothermas de Freundlich para los plaguicidas seleccionados

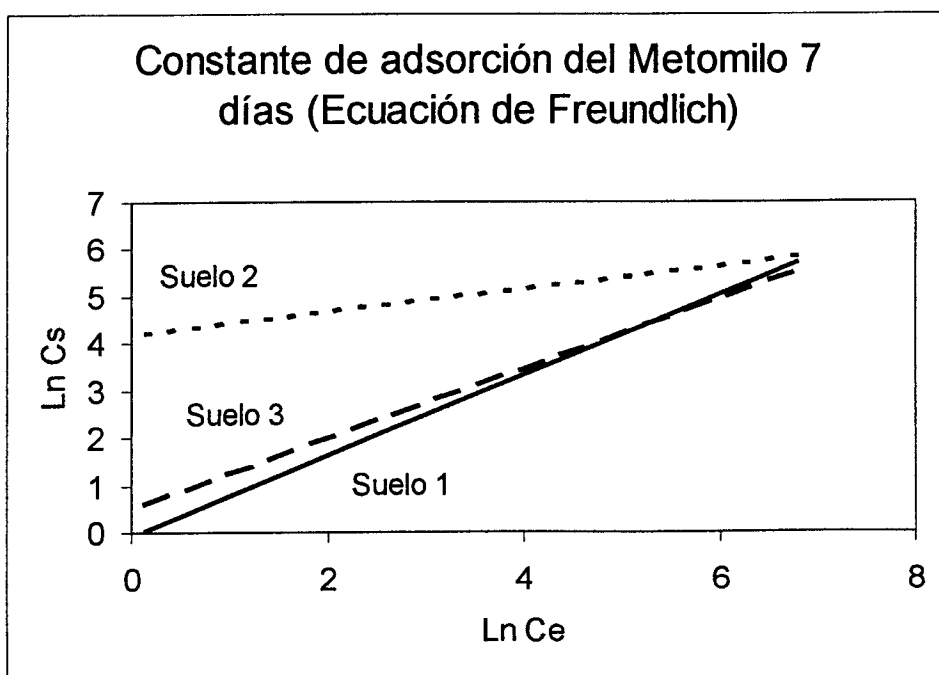
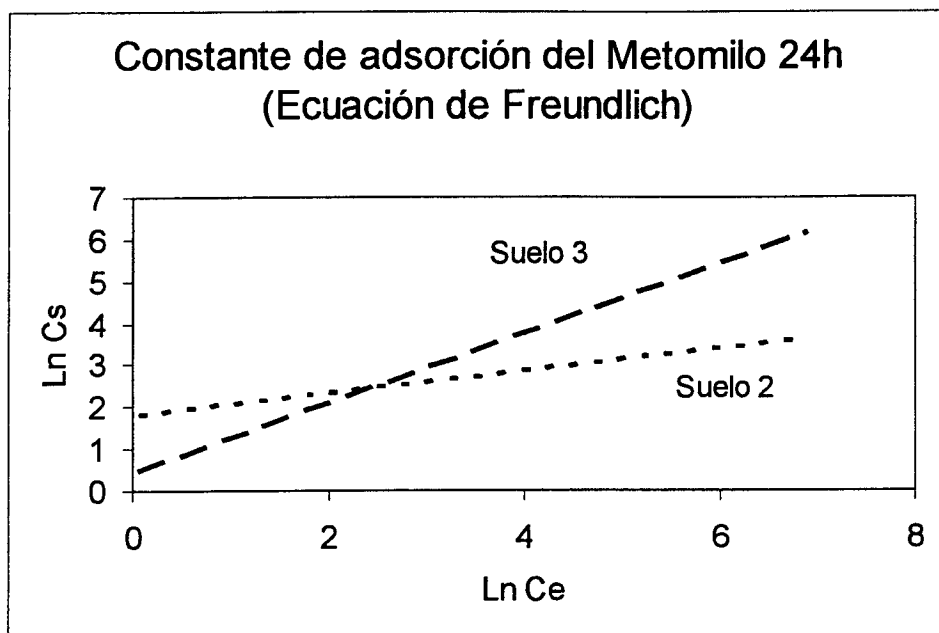


Figura 37. Isotermas de Freundlich para el insecticida metomilo

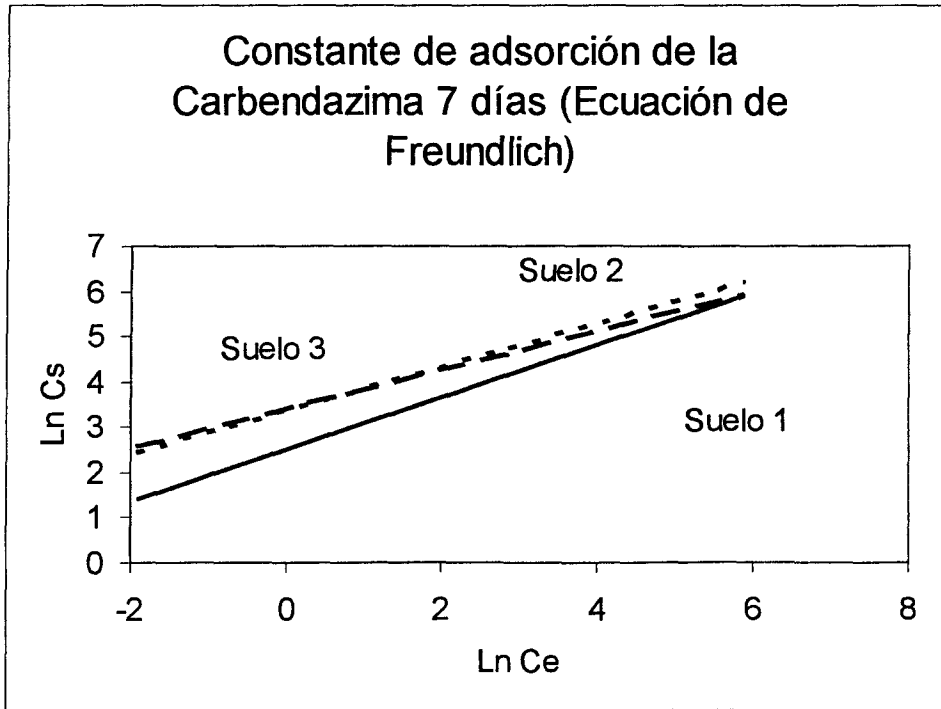
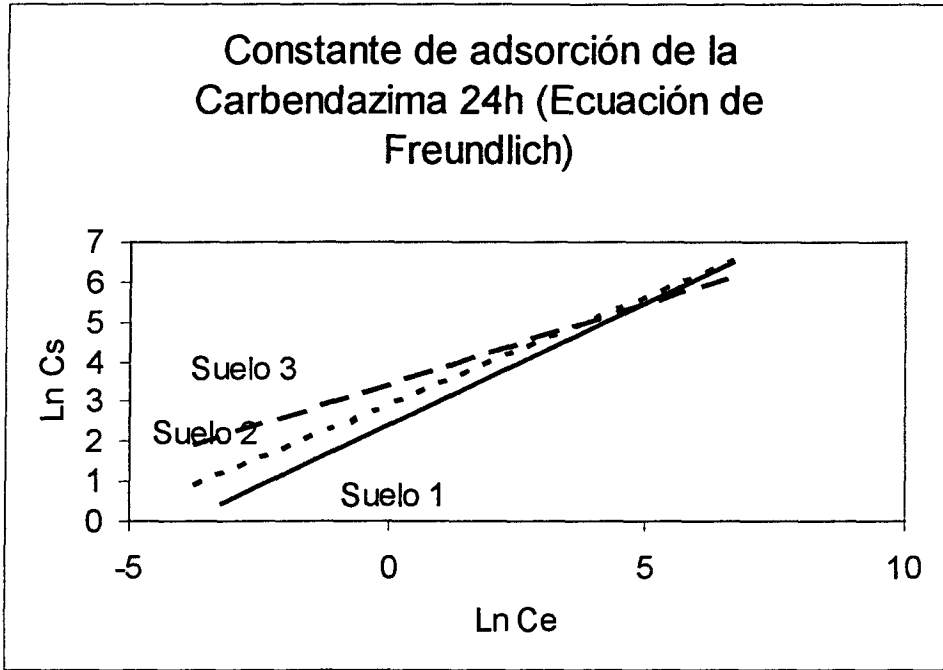


Figura 38. Isotermas de Freundlich para el fungicida carbendazima

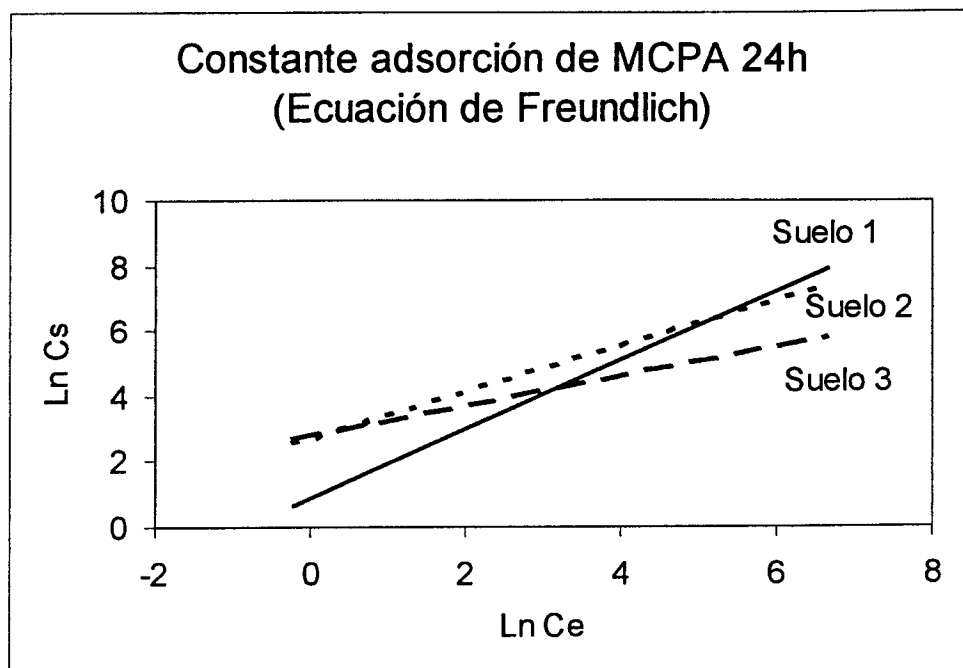


Figura 39. Isotermas de Freundlich para el herbicida MCPA

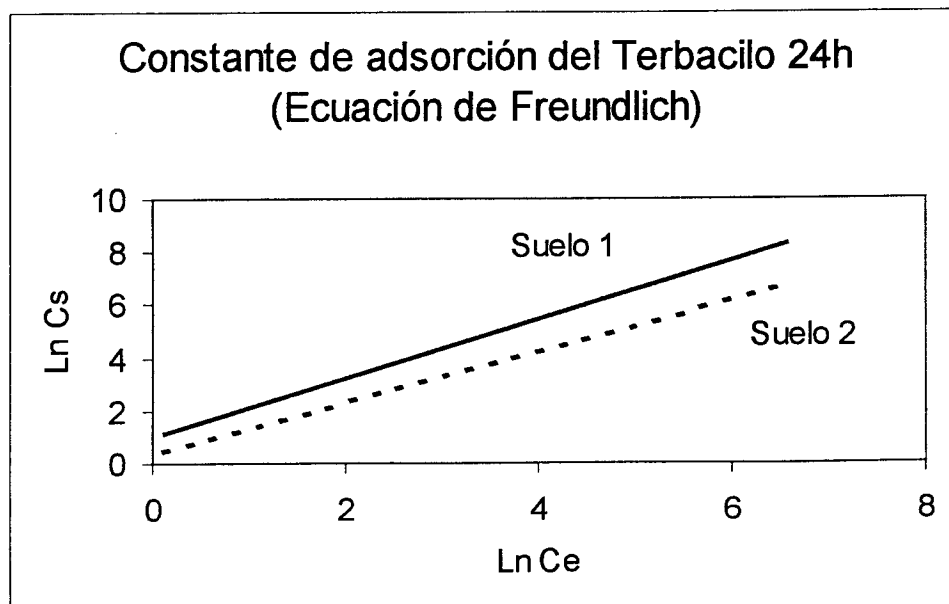


Figura 40. Isotermas de Freundlich para el herbicida terbacilo

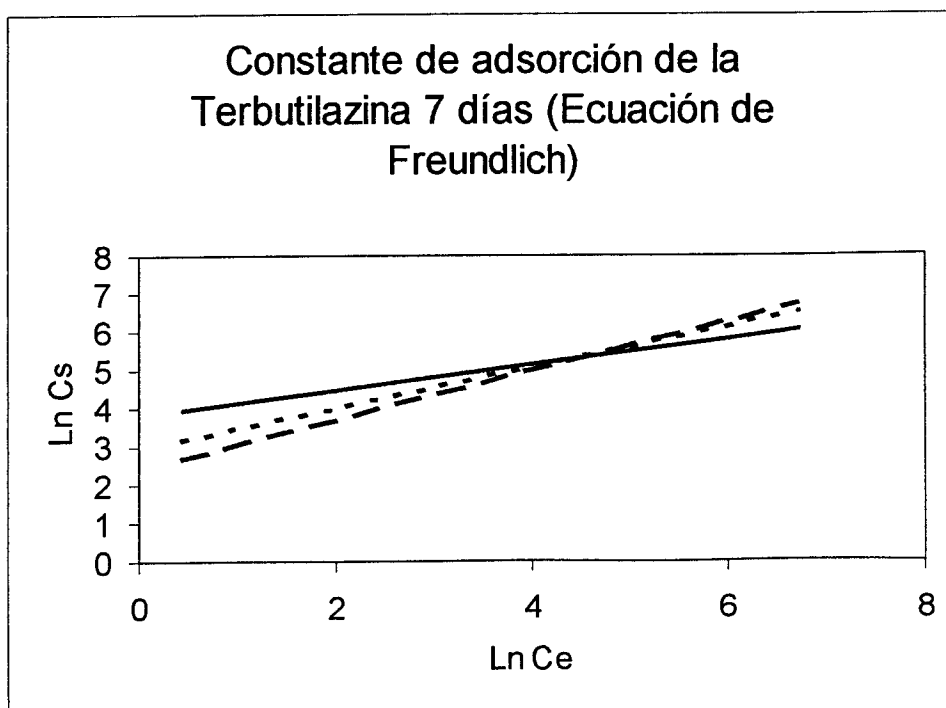
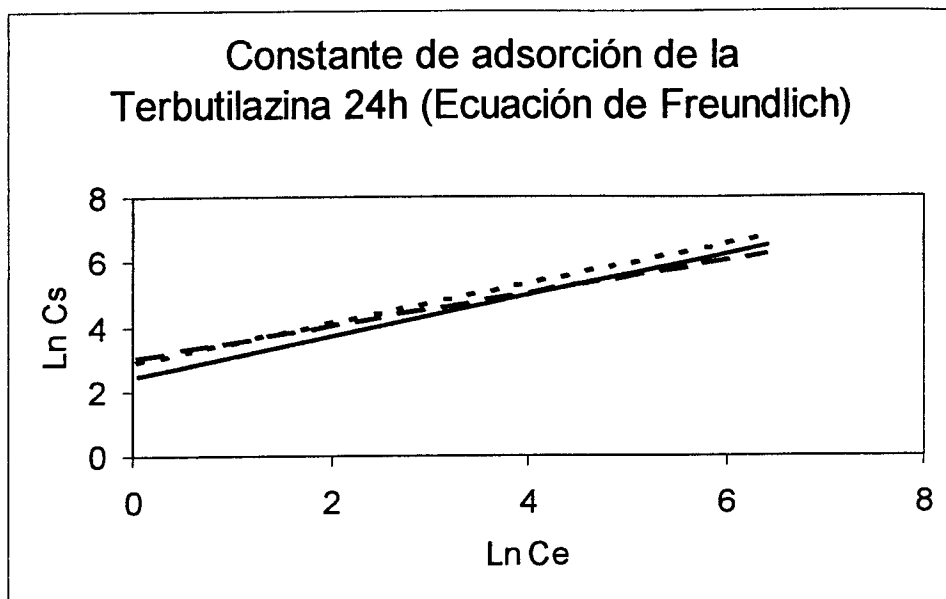


Figura 41. Isotermas de Freundlich para el herbicida terbutilazina

En las Tablas 20 y 21 se muestran los resultados obtenidos en el análisis de regresión de las isotermas de Freundlich para cada plaguicida en los suelos estudiados.

Tabla 20. Resultados correspondientes a K_f , n y coeficiente de correlación obtenidos mediante análisis de regresión de las isotermas de Freundlich (ensayos de adsorción en batch a 24 horas)

Plaguicida	Suelo	Ln K	n	r	Kf
Metomilo	1	-	-	-	-
	2	1.8012	0.2651	0.9176	6.1
	3	0.4078	0.8371	0.9958	1.5
Carbendazima	1	2.4052	0.6102	0.9605	11.1
	2	2.9398	0.5425	0.9449	18.9
	3	3.433	0.4079	0.9758	30.9
MCPA	1	0.9082	1.0504	0.9834	2.5
	2	2.7147	0.7028	0.9649	15.1
	3	2.8061	0.4501	0.9522	16.5
Terbacilo	1	0.9959	1.1179	0.9495	2.7
	2	0.3324	0.9787	0.9373	1.4
	3	-	-	-	-
Terbutilazina	1	2.4275	0.6391	0.9462	11.3
	2	2.8804	0.6153	0.9615	17.8
	3	3.0279	0.5018	0.9529	20.6
Diuron	1	-	-	-	-
	2	4.6484	0.3254	0.9999	104.4
	3	-	-	-	-

Tabla 21. Resultados correspondientes a K_f , n y coeficiente de correlación obtenidos mediante análisis de regresión de las isotermas de Freundlich (ensayos de adsorción en batch a 7 días)

Plaguicida	Suelo	Ln K	n	r	Kf
Metomilo	1	0.2318	0.8546	0.9972	1.26
	2	4.1923	0.2411	0.9999	66.2
	3	0.4692	0.7518	0.9687	1.6
Carbendazima	1	2.5267	0.5758	0.9313	12.5
	2	3.3602	0.4858	0.8759	28.8
	3	3.3852	0.4334	0.9030	29.5
Terbutilazina	1	3.8176	0.3347	0.9348	45.5
	2	2.8961	0.5390	0.9276	18.1
	3	2.4159	0.6453	0.9851	11.2
Diuron	1	2.6522	0.4726	0.898	14.2
	2	4.2038	0.3909	0.9893	66.9
	3	3.6698	0.4773	0.9789	39.2

En las Tablas 22 y 23 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción, así como las principales características físico-químicas de los plaguicidas seleccionados

Tabla 22. Valores de las constantes K_f , K_d y K_{oc} para la ecuación de adsorción de Freundlich, y un ajuste lineal por mínimos cuadrados, respectivamente, con un periodo de adsorción de 24 horas.

Plaguicida	Tipo	Sw * (mg/l)	Suelo	K_f	K_d	K_{oc}
Metomilo	Insecticida carbamato	58.000	1	-	0.45	41
			2	6.1	--	--
			3	1.5	0.55	79
Carbendazima	Fungicida benzimidazol	29 (pH 4)	1	11.1	3.7	336
			2	18.9	6.4	457
			3	30.9	6.2	886
MCPA	Herbicida fenoxiacido	734	1	2.5	2.7	245
			2	15.1	3.5	250
			3	16.5	0.6	86
Terbacilo	Herbicida uracilo	710	1	2.7	4.4	400
			2	1.4	0.9	64
			3	-	-	-
Terbutilazina	Herbicida triazina	8.5	1	11.3	4.9	445
			2	17.8	7.7	550
			3	20.6	6.0	857
Diuron	Herbicida fenilurea	42	1	-	-	-
			2	104.4	-	-
			3	-	-	-

* Solubilidad en agua

Tabla 23. Valores de las constantes K_f , K_d y K_{oc} para la ecuación de adsorción de Freundlich, y un ajuste lineal por mínimos cuadrados, respectivamente, con un periodo de adsorción de 7 días.

Plaguicida	Tipo	Sw * (mg/l)	Suelo	K_f	K_d	K_{oc}
Metomilo	Insecticida carbamato	58.000	1	1.26	0.5	43
			2	66.2		
			3	1.6	0.5	76
Carbendazima	Fungicida benzimidazol	29 (pH 4)	1	12.5	3.7	336
			2	28.8	10.8	771
			3	29.5	8.1	1160
Terbutilazina	Herbicida triazina	710	1	45.5	-	-
			2	18.1	5.9	421
			3	11.2	3.8	543
Diuron	Herbicida fenilurea	42	1	14.2		
			2	66.9	-	-
			3	39.2	-	-

* Solubilidad en agua

A modo de resumen, se puede concluir que los resultados de los ensayos de adsorción en suelos, realizados con 6 plaguicidas seleccionados entre los más frecuentemente detectados en las aguas, indican que la adsorción de estos compuestos es relativamente baja, lo que justificaría su mayor movilidad y presencia en las aguas subterráneas.

Las representaciones de C_s versus C_e se ajustan a isothermas lineales para los plaguicidas metomilo, MCPA y terbacilo, mientras que en el caso de la carbendazima, terbutilazina y diuron parece alcanzarse una cierta saturación a niveles altos de plaguicidas, ajustándose mejor las isothermas al modelo de Freundlich. Nuestros datos confirman la baja adsorción señalada en la bibliografía para metomilo y terbacilo, lo que está de acuerdo con sus mayores solubilidades en agua (58 g/l y 710 mg/l, respectivamente). El herbicida terbutilazina y el fungicida carbendazima también presentan adsorciones relativamente bajas. Entre todos los compuestos investigados, es el diuron el que más se adsorbe sobre los suelos ensayados, aunque sus coeficientes de partición quedan lejos de otros plaguicidas fuertemente adsorbidos, de acuerdo con la bibliografía, tales como compuestos clorados y la mayoría de organofosforados. Un caso particular es el herbicida MCPA, cuya adsorción fue relativamente baja, destacando sobre todo el suelo MU-3, en el cual este herbicida presentó la menor adsorción de todos los compuestos estudiados.

Por otro lado, no se han encontrado diferencias significativas entre los datos obtenidos a 24 horas y a 7 días, lo que indica que el equilibrio de adsorción se ha alcanzado prácticamente al cabo de 24 horas. La única excepción ha sido el metomilo en el suelo MU-2, cuyo K_d obtenido a las 24 h fue claramente inferior al obtenido tras una semana de agitación.

En cuanto a la composición de los suelos, la materia orgánica no parece jugar un papel fundamental en el proceso de adsorción de los plaguicidas seleccionados, lo cual puede justificarse más fácilmente en los compuestos más solubles en agua (metomilo, MCPA y terbacilo), requiriéndose, sin embargo, un estudio más detallado para explicar este comportamiento en los compuestos menos solubles (carbendazima, terbutilazina y diuron). Podría esperarse, a priori, una mayor adsorción sobre el suelo 2, por presentar el contenido más alto de materia orgánica, pero los datos obtenidos no parecen confirmar este hecho. Si bien, debe tenerse en cuenta que para el estudio de adsorción se han seleccionado compuestos que, a priori, presentaban alta movilidad tal como pusieron de manifiesto los datos relativos a su presencia en las aguas subterráneas. Debe considerarse también que la materia orgánica puede ejercer una doble influencia sobre el comportamiento de los

plaguicidas en el suelo, ya que, por un lado, puede favorecer su retención, pero dependiendo del tipo de materia orgánica y de plaguicida puede actuar también en sentido opuesto, favoreciendo su lixiviación. Además, puede ejercer un papel importante en la degradación de los plaguicidas, la cual suele ser mayor en medios con altos contenidos de materia orgánica.

Por otro lado, tal como reflejan los datos de la Tabla 17, el suelo 1 (franco-arenoso) presenta una textura muy diferente a la de los suelos 2 y 3 (arcillo-limosos). En términos generales, la adsorción sobre el suelo 1 para ser menor para la mayor parte de los compuestos estudiados (metomilo, carbendazima, terbutilazina, diuron). En el caso de MCPA, los valores de K_d obtenidos a partir de la isoterma directa indican que su adsorción sería mayor sobre el suelo 1, en comparación con los suelos 2 y 3. Sin embargo, usando los datos de la isoterma de Freundlich, se deduce que la adsorción es menor, de nuevo, sobre el suelo 1, dado su menor valor de K_f . La granulometría más fina de los suelos 2 y 3 podría explicar la mayor adsorción observada para carbendazima, terbutilazina y diuron en estos suelos.

En consecuencia, el proceso de adsorción en los suelos y la movilidad de los plaguicidas en suelo y zona no saturada no pueden explicarse fácilmente por un único mecanismo, sino que es una combinación de factores muy diversos, entre los cuales la estructura físico-química del plaguicida y las propiedades del suelo son fundamentales. No obstante, para poder evaluar de forma más completa la movilidad de los plaguicidas serían también necesarios datos sobre persistencia en suelos y de vida media frente a la hidrólisis, de los que no disponemos, pues la degradación juega un papel fundamental en estos procesos. Aunque existen algunos datos de tiempo de vida media en suelos en la bibliografía, estos valores son altamente dependientes del tipo de suelo, por lo que no son fácilmente extrapolables a nuestro caso.

Las experiencias de adsorción pueden aportar datos interesantes para predecir la movilidad de un plaguicida en el suelo y zona no saturada, pero deben tomarse con cierta precaución, ya que la presencia final de los plaguicidas en las aguas no siempre se puede predecir a partir de experiencias de laboratorio, siendo necesario en la mayor parte de los casos realizar un muestreo y análisis posterior de las aguas para poder detectar la presencia real de los plaguicidas en las aguas. Sí que puede concluirse, a grandes rasgos, que los plaguicidas que se han detectado más frecuentemente en las aguas subterráneas son, en general, compuestos de movilidad intermedia/alta en suelos, con algunas excepciones que requieren estudios más detallados para su justificación.

8. CONCLUSIONES

- Se han analizado 43 plaguicidas y 13 metabolitos, seleccionados de entre los compuestos más utilizados en el área
- A grandes rasgos, los más elevados niveles de residuos de plaguicidas se encuentran en la margen izquierda del río Segura, en el sector comprendido entre las poblaciones de Murcia y Santomera. Localmente, también se han encontrado concentraciones apreciables en un reducido sector situado al noreste de Beniaján
- No se han encontrado diferencias notables entre las dos campañas de análisis realizadas (julio y septiembre del 2000), si acaso mayores concentraciones en la segunda
- En general, y sin que ello implique necesariamente relación de dependencia, la mayor presencia de plaguicidas se encuentra en las áreas de menor salinidad de las aguas subterráneas, aunque también de mayores concentraciones de nitratos, que parecen bastante bajas en cualquier caso.
- Desde el punto de vista hidroquímico, existen notables diferencias entre dos sectores correspondientes, aproximadamente, a las márgenes derecha e izquierda del río Segura, respectivamente. En la margen derecha, las aguas son claramente sulfatadas magnésicas o cálcico-magnésicas, con valores de conductividad comprendidos entre 3000 y 6500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que en la margen izquierda son sulfatadas-cloruradas cálcico-magnésicas, con conductividades comprendidas entre 2000 y 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Llamam la atención las elevadas concentraciones de sulfatos y magnesio, especialmente en la margen derecha, cuya presencia puede estar relacionada con diversos factores cuya evaluación queda fuera de los objetivos de este trabajo, pero que deberían ser objeto de estudios más detallados. Se apuntan como posibles contribuciones de estos iones la recarga diferencial desde los acuíferos de borde, en los que se puede esperar procesos de disolución incongruente de dolomita y la aplicación de fertilizantes (en el caso de los sulfatos).
- El compuesto más frecuente detectado ha sido el fungicida **carbendazima**, que aparece en casi el 90% de las muestras analizadas, con una concentración máxima de 0.264 microg/l en el agua subterránea (M-34) y de 0.493 microg/l en las aguas superficiales (M2)

- Los **herbicidas** son los compuestos más frecuentemente detectados, destacando especialmente las triazinas (simazina, terbutilazina, terbumetona y terbutrina) que se han encontrado en aproximadamente un 25% de las muestras analizadas. Porcentaje similar se observa en el MCPA (27% de positivos), otro herbicida ampliamente usado en la zona. Bromacilo, diuron y glifosato también aparecen en algunas muestras (7%). Cabe destacar los altos niveles encontrados en algunos casos, con concentraciones máximas de 1.96 (terbutilazina), 3.33 (bromacilo), 0.43 (MCPA) o 0.60 microg/l (glifosato), muy por encima del valor de 0.1 ppb (microg/l).
- En cuanto a los **insecticidas**, los más frecuentes han sido los carbamatos, destacando metomilo, carbofuran, pirimicarb y etiofencarb. Sin embargo, en muy pocas ocasiones sus niveles han superado los 0.1 microg/l (solamente metomilo en dos muestras, con un valor máximo de 0.20 ppb). En cuanto a los fosforados, a pesar de su amplio uso, únicamente se han detectado dimetoato, clorpirifos, metidation y diazinon. El valor de 0.1 ppb solamente se ha superado en dos muestras de agua: una, que contenía 0.11 ppb de dimetoato, y otra muestra que contenía 0.91 microg/l de clorpirifos. En esta última muestra también se detectó su principal producto de transformación, 3,5,6-tricloro-2-piridinol. En ninguna de las muestras analizadas se detectaron los acaricidas investigados.
- En términos generales, entre los compuestos detectados se encuentran algunos de los más solubles en agua (glifosato, metomilo, dimetoato, etiofencarb, pirimicarb, todos ellos con solubilidades mayores de 1 g/l), junto a otros con solubilidades relativamente elevadas (bromacilo, terbacilo, MCPA, imidacloprid, carbofuran, con solubilidades superiores a 300 mg/l). Todos estos compuestos se aplican actualmente, en mayor o menor medida, en la agricultura de la zona de estudio.
- También se han detectado compuestos poco solubles en agua (solubilidad inferior a 50 mg/l), tales como las triazinas simazina, terbutilazina y terbutrina. Algo semejante ocurre con el diuron (solubilidad en agua de 42 mg/l), que se ha detectado en cuatro muestras.
- Sorprende la presencia de diazinón y, especialmente, de clorpirifos, el cual se detectó en una sola muestra a altos niveles de concentración. Esta detección es inesperada pues es conocida su alta adsorción y rápida degradación en suelos, por lo que su presencia en el agua subterránea debería achacarse más a un accidente que a las prácticas habituales en la agricultura.

- Es interesante resaltar la detección de algunos productos de transformación pues son muy escasos los datos existentes en la literatura científica sobre este tema. En el trabajo realizado se han detectado siete productos de transformación, entre los que destacan, por su mayor frecuencia, el 2-aminobenzimidazol (procedente de carbendazima) y el DIA (triazinas). El AMPA (glifosato), carbofuran-7-fenil-3-carbonilo (carbofuran), ácido 6-cloronicotínico (imidacloprid) y 3,5,6-tricloro-2-piridinol (clorpirifos) se han detectado tan sólo una vez, pero su presencia es significativa desde el punto de vista ambiental, como una demostración de cómo los derivados de plaguicidas muy diversos pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas
- Se han realizado ensayos de adsorción en suelos del área de estudio. El primero de los suelos, MU-1, corresponde a una muestra tomada en las inmediaciones del pozo M3, entre 0 y 20 cm de profundidad. Las otras dos muestras, MU-2 y MU-3, corresponden al mismo punto, a profundidades respectivas de 0 a 20 cm la primera y 40-60 cm la segunda. Este suelo está tomado en las inmediaciones del pozo M34
- Los plaguicidas seleccionados para los experimentos de adsorción han sido seis: cuatro herbicidas (terbutilazina, MCPA, terbacilo y diuron), un fungicida (carbendazima) y un insecticida (metomilo), que se encuentran entre los más frecuentemente detectados en las aguas subterráneas
- Los resultados de los ensayos de adsorción en suelos indican que la adsorción de estos compuestos es relativamente baja, lo que justificaría su mayor movilidad y presencia en las aguas subterráneas.
- Las representaciones de C_s versus C_e se ajustan a isothermas lineales para los plaguicidas metomilo, MCPA y terbacilo, mientras que en el caso de la carbendazima, terbutilazina y diuron parece alcanzarse una cierta saturación a niveles altos de plaguicidas, ajustándose mejor las isothermas al modelo de Freundlich.
- Se confirma la baja adsorción señalada en la bibliografía para metomilo y terbacilo, lo que está de acuerdo con sus mayores solubilidades en agua (58 g/l y 710 mg/l, respectivamente). El herbicida terbutilazina y el fungicida carbendazima también presentan adsorciones relativamente bajas. Entre todos los compuestos investigados, es el diuron el que más se adsorbe sobre los suelos ensayados, aunque sus coeficientes de partición quedan lejos de otros plaguicidas fuertemente adsorbidos, de acuerdo con la bibliografía, tales como compuestos clorados y la mayoría de organofosforados. Un caso particular es el herbicida MCPA, cuya adsorción fue relativamente baja, destacando

sobre todo el suelo MU-3, en el cual este herbicida presentó la menor adsorción de todos los compuestos estudiados.

- No se han encontrado diferencias significativas entre los datos obtenidos a 24 horas y a 7 días, lo que indica que el equilibrio de adsorción se ha alcanzado prácticamente al cabo de 24 horas. La única excepción ha sido el metomilo en el suelo MU-2, cuyo K_d obtenido a las 24 h fue claramente inferior al obtenido tras una semana de agitación.
- La materia orgánica no parece jugar un papel fundamental en el proceso de adsorción de los plaguicidas seleccionados, lo cual puede justificarse más fácilmente en los compuestos más solubles en agua (metomilo, MCPA y terbacilo), requiriéndose, sin embargo, un estudio más detallado para explicar este comportamiento en los compuestos menos solubles (carbendazima, terbutilazina y diuron). Podría esperarse, a priori, una mayor adsorción sobre el suelo 2, por presentar el contenido más alto de materia orgánica, pero los datos obtenidos no parecen confirmar este hecho. Si bien, debe tenerse en cuenta que para el estudio de adsorción se han seleccionado compuestos que, a priori, presentaban alta movilidad tal como pusieron de manifiesto los datos relativos a su presencia en las aguas subterráneas. Debe considerarse también que la materia orgánica puede ejercer una doble influencia sobre el comportamiento de los plaguicidas en el suelo, ya que, por un lado, puede favorecer su retención, pero dependiendo del tipo de materia orgánica y de plaguicida puede actuar también en sentido opuesto, favoreciendo su lixiviación. Además, puede ejercer un papel importante en la degradación de los plaguicidas, la cual suele ser mayor en medios con altos contenidos de materia orgánica.
- En términos generales, la adsorción sobre el suelo 1 (franco-arenoso) parece ser menor para la mayor parte de los compuestos estudiados (metomilo, carbendazima, terbutilazina, diuron). En el caso de MCPA, los valores de K_d obtenidos a partir de la isoterma directa indican que su adsorción sería mayor sobre el suelo 1, en comparación con los suelos 2 y 3 (arcillo-limosos). Sin embargo, usando los datos de la isoterma de Freundlich, se deduce que la adsorción es menor, de nuevo, sobre el suelo 1, dado su menor valor de K_f . La granulometría más fina de los suelos 2 y 3 podría explicar la mayor adsorción observada para carbendazima, terbutilazina y diuron en estos suelos.
- La distribución espacial de los plaguicidas encontrados pone de manifiesto que sólo en el sector central del acuífero se encuentran concentraciones que pueden ser consideradas como indicativas de elevado grado de contaminación. Por el contrario,

tanto en el área occidental, al oeste de la ciudad de Murcia, como, en general, en la margen derecha del Segura, las identificaciones positivas han sido escasas y poco significativas.

- Además de las consideraciones relativas a la movilidad de los compuestos investigados, se pueden invocar diversos factores que, con mayor o menor grado de influencia, contribuyen a justificar el reparto espacial encontrado. Estos factores son las características tanto litológicas como hidrodinámicas de la zona no saturada (espesor, arcillosidad), la propia naturaleza y textura del suelo y también las prácticas agrícolas.
- En el sector occidental, en el que no existen identificaciones significativas, el espesor de la zona no saturada, del orden de 10 a 15 metros, y la naturaleza limo-arcillosa, pueden ser razones suficientes para justificar la ausencia de plaguicidas en el acuífero. En el sector oriental, es decir, aguas abajo de la ciudad de Murcia, se diferencian dos zonas: la margen izquierda del río Segura, en la que se localizan las mayores concentraciones de plaguicidas y de mayor número de compuestos, y la margen derecha, con escasos indicios de contaminación.
- Con los conocimientos actuales, resulta problemático establecer claramente las razones de esta diferenciación. Sin embargo, es posible asociar la presencia de plaguicidas con el tipo de cultivo y, en consecuencia, con el modo de aplicación de los mismos, sobre el árbol en el caso general de los cítricos, y sobre el suelo en los cultivos hortícolas. En la margen derecha predominan los cítricos (igual que en el sector occidental), mientras que en la margen izquierda los cultivos hortícolas, sin ser predominantes, representan una parte significativa de la actividad agrícola.
- Sin que haya sido posible establecer relaciones de causa-efecto, parece razonable suponer que la aplicación directa al suelo y la mayor frecuencia de riego en el caso de las hortalizas implica una mayor posibilidad de que los compuestos puedan alcanzar el medio no saturado. En el caso de los cítricos, este mecanismo puede afectar también a los herbicidas, aunque la menor frecuencia de riego puede favorecer los procesos de pérdida por volatilización y/o degradación. Por otra parte, en la margen derecha del río, la mayor parte de las captaciones muestreadas tienen profundidades del orden de 100 metros, lo que probablemente suponga aportes de niveles más profundos y, por tanto, más protegidos frente a la contaminación.

9. RECOMENDACIONES

- **Con carácter general, se recomienda extender la investigación de plaguicidas a otras áreas de marcado carácter agrícola. Los resultados de este trabajo así como los obtenidos en acuíferos de la Comunidad Valenciana por el Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales de la Universitat Jaume I ponen de manifiesto que la presencia de plaguicidas en aguas subterráneas, lejos de ser casos aislados y/o anecdóticos, resulta ser más frecuente de lo esperado.**
- **En el caso del área de estudio, se recomienda diseñar una red de control de plaguicidas y establecer controles periódicos.**
- **Se recomienda estudiar detalladamente la hidroquímica del área de estudio, no sólo por su presunta relación con la presencia de plaguicidas sino también por los problemas de salinidad del suelo que se deben estar generando.**

10. BIBLIOGRAFIA

Alvarez-Benedí, J., Bolado, S., Cartón, A., Isla, T., Fincias, J.M. (1998). Adsorción de herbicidas en suelos. Aplicación al estudio del comportamiento de Imazamethabenz-Methyl en suelos de cultivo. En: Plaguicidas: aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Morell y Candela eds. Universitat Jaume I. pp: 33-46

Aragón, R., García, J.L., Morell, I., Hernández, F., Tuñón, J., Pozo, O., Grimalt, S. (2001). Investigación de plaguicidas en las aguas subterráneas de la Vega media del Segura (Murcia). Hidrogeología y Recursos Hidráulicos, XXIV: 363-377

Barceló, D. y Hennion, M.C. (1997). *Trace determination of pesticides and their degradation products in water*. Techniques and instrumentation in analytical chemistry. Vol. 19. Ed. Elsevier

Beltrán J.; Hernández F.; Morell I.; Navarrete P.; Aroca E. (1991). Analysis and behaviour of pesticides along the unsaturated zone and groundwater of a experimental citrus grove in Castellón (Spain). *3rd Workshop on Chemistry and Fate of Modern Pesticides*. Bilthoven (Holanda)

Beltrán J.; Hernández F.; Morell I.; Navarrete P.; Aroca E. (1993). Analysis of several pesticides along the unsaturated zone in an experimental field citrus grove of Castellon (Spain). *The Science of the Total Environment* 132 : 243 - 257. 1993

Beltrán J., Morell I., Hernández F. (1995). Evolución de plaguicidas a través de la zona no saturada. *Avances en la investigación en Zona No Saturada*. Ed. Gonzalo y Antigüedad. Departamento de Industria, Agricultura y Pesca. Gobierno Vasco. pp: 245 - 256

Beltrán J., Hernández F., Morell I. (1995). Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en batch. *Avances en la investigación en Zona No Saturada*. Ed. Gonzalo y Antigüedad. Departamento de Industria, Agricultura y Pesca. Gobierno Vasco. pp: 257 - 268

Beltrán J., Morell I., Hernández F. (1995). Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en columnas. *Avances en la investigación en Zona No Saturada*. Ed. Gonzalo y Antigüedad. Departamento de Industria, Agricultura y Pesca. Gobierno Vasco. pp: 269 - 279

Beltrán J., Morell I., Hernández F. (1995). Evolución de los plaguicidas dimetoato y metidation a través de la zona no saturada. Estudios de campo. *Avances en la investigación en Zona No Saturada*. Ed. Gonzalo y Antigüedad. Departamento de Industria, Agricultura y Pesca. Gobierno Vasco. pp: 281 - 299

CHS (1997). Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura

Costa, C., Garrido, T., Olivella, L., Ginebreda, A., Niñerola, J.M., Orejudo, E., Fraile, J. (1998). Presencia de plaguicidas en diversos acuíferos de Cataluña. Análisis de los resultados obtenidos. En: Plaguicidas: aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Morell y Candela eds. Universitat Jaume I. pp: 97-108

García Baudín, J.M. (2000), Ecotoxicological Aquatic Risk Assesments under Southern European Conditions, DowAgroSciences, Sevilla, 2-4 Febrero, 2000

Gustafson, D.I. (1989), *Environ. Sci. Technol.*, 8, 339-357

Gumiel, J.C., García Aróstegui, J.L., Hornero, J., Aragón, R., Fabregat, V., Fernández Grillo, A.I. y Moreno Alvarez, M.T. (2001). "Evaluación de demandas de agua para riego mediante teledetección en la Vega Media del río Segura (Murcia). *VII Simposio de Hidrogeología (Murcia)*.

Elvira, M., Alonso, A., Martínez, L., Chicote, A. (1998). Contaminación difusa y aguas subterráneas. Compuestos organohalogenados: plaguicidas y volátiles. En: Plaguicidas: aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Morell y Candela eds. Universitat Jaume I. pp: 109-119

Fielding, M., Barceló, D., Helweg, A., Galassi, S., Torstensson, L., Van Zoonen, P., Wolter, R. and Angeletti, G. (1992). *Pesticides in ground and drinking waters*. Water pollution research report, 27. Commission of the European Communities. Brussels. 1-136

Haaser, C.A.; Karrie, J.M.; Lees, S.M. (1994). "Pesticides in ground water data base. A compilation of monitoring studies: 1971-1991", in 8th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry, Washington DC, 4-9 July, 1994, Abstracts Book Volume 1:862

Health Council of the Netherlands (1996). Committee on pesticides and groundwater. *Risks of pesticides to groundwater ecosystems*. Rijswijk: Health Council of the Netherlands. Pub. N° 1996/11E

Hernández F.; Morell I.; Beltrán J.; Sancho J.V., Medina J. (1991). Gas chromatographic determination of organochlorine pesticides in water supply samples from La Plana de Castellón area (Spain). *European Water Pollution Control* 1(5): 45-55. 1991

Hernández, F., Serrano, R., Miralles, M.C., Font, N. (1996), *Cromatographia* 42, 151-158

Hernández, F., Sancho, J.V., Hidalgo, C., López, F.J. (1998), *Anal. Chem.* 70, 3322-3328

Hernández, F. (1999) Informe sobre residuos de plaguicidas en aguas naturales de la Comunidad Valenciana, Convenio de Investigación entre la UJI y la Consellería de Agricultura, Pesca y Alimentación.

Hernández, F., Hidalgo, C., Sancho, J.V. (2000), *Int. JAOAC, Special Section on Chromatographic Pesticide Residue Analysis, en prensa, Vol 83*

Hernández F.; Morell I., Beltrán J.; López F.J. (1993). Multiresidue procedure for the analysis of pesticides in groundwater : application to samples from the Comunidad Valenciana. *Chromatographia* 37: 5-6. 1993

Hernández F., Beltrán J., Forcada M., López F.J., Morell I. (1998). Experimental approach for pesticide mobility in the unsaturated zone, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 67 : 1-17.

Hernández, F., Sancho, J.V., Pozo, O., Lara, A. (2001). Multiresidue determination of pesticides in environmental water by SPE/LC-MS/MS. *J.Chromatogr.A*, en prensa

Hogendoorn, E.A., Dijkman, E., Baumann, B., Hidalgo, C., Sancho, J.V., Hernández, F. (1999), *Anal. Chem.* 71, 1111-1118

Isenbeck-Schröter, M., Bedbur, E., Kofod, M., König, B., Schramm, T., Mattheb, G. (1997), *Occurrence of Pesticide Residues in Water.- Assesment of the current situation in selected EU countries*, Berichte, Universitat Bremen, No. 91

Kolpin, D.W., Thurman, E.M., Goolsby, D.A. (1996), *Environ. Sci. Technol.* 335-40

Morell, I.; Candela, L. (1998). Comportamiento de los plaguicidas en suelos y aguas. En: *Plaguicidas: aspectos ambientales, analíiticos y toxicológicos*. Morell y Candela eds. Universitat Jaume I. pp: 9-23

Muñoz Carpena, R., Cabrera, M.C., Socorro, A.R., González, G., Poncela, R., Hernández, J.M., Beltrán, J. (1998). Contaminación por plaguicidas en acuíferos y suelos en las Islas Canarias. Comparación e métodos de muestreo. En: *Plaguicidas: aspectos ambientales, analíiticos y toxicológicos*. Morell y Candela eds. Universitat Jaume I. pp: 75-96

Navarrete, P; Jimenez, J; Aroca, E; Beltran, J; Esteller, M.V; Hernández, F; Morell, I. (1991). Experimental approach to monitoring the presence and movement of pesticides in unsaturated zone and groundwater. *Chemistry for the Protection of the Environment*. Lublin (Polonia)

Navarrete P.; Beltrán J.; Hernández F.; Morell I. (1992). Movement of pesticides through the unsaturated zone in an experimental field in Castellon (Spain). *European Geophysical Society. XVII General Assembly*. Edinburg (Escocia) 1992

Sancho, J.V., Hernández, F, López, F.J., Hogerdoorn, E.E., Dijkman, E, Zoonen, van P. (1996). Rapid determination of glufosinate, glyphosate and AMPA in environmental water samples using precolumn fluorogenic labeling and coupled-column liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*. 737: 75-83

Sancho, J.V., López, F.J., Hernández, F., Hogendoorn, E.A.; van Zoonen, P. (1994), *J. Chromatogr.* 678, 59-67

Sancho, J.V., Hidalgo, C., Hernández, F., López, F.J., Hogendoorn, E. A., Dijkman, E. (1996a), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 62, 53-63