CONAMA 2020

CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

Evaluación de la contaminación por pesticidas en las aguas subterráneas de la Demarcación Hidrográfica del Júcar



Autor Principal:

Ricardo Pérez Indoval (*Universitat Politècnica de València UPV*)

Otros autores:

Eduardo Cassiraga (*Universitat Politècnica de València UPV*); Javier Rodrigo-Ilarri (*Universitat Politècnica de València UPV*).

EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR PESTICIDAS EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA DEMARCACIÓN HIDROGRÁFICA DEL JÚCAR

Resumen

El estudio, la presencia y el comportamiento de los pesticidas liberados en el ambiente es necesario para anticipar y por ende minimizar los efectos adversos que estos pueden producir. Este trabajo pretende identificar los pesticidas, en las masas de agua subterránea, encontrados en el dominio de la **Demarcación Hidrográfica del Júcar (DHJ)**. Los pesticidas aplicados a los cultivos pueden migrar dentro de ambas componentes del ciclo hidrológico. En la parte subterránea el movimiento comienza en la zona no saturada y la posible entrada en los acuíferos.

El objetivo de esta investigación es llevar a cabo una recopilación de información bibliográfica, datos experimentales y de campo; observándose la evolución de las concentraciones a lo largo del tiempo de los pesticidas más empleados en esta zona de estudio. Será necesaria una importante labor de búsqueda y tratamiento de información acerca de los usos de los pesticidas en la DHJ. Por último, se realizará un análisis con esta información, para evaluar las masas subterráneas, y así determinar qué masas se encuentran con altos niveles de contaminación, determinar la evolución futura previsible de dichas masas, y poder realizar una evaluación de riesgo y un diagnóstico actual.

Palabras clave: Estudio, plaguicida, masas subterráneas, acuíferos, medio ambiente.

Introducción

La presencia de pesticidas en aguas está relacionada con su utilización intensiva en agricultura, pero también en usos urbanos, domésticos e industriales, singularmente en la industria agroalimentaria [1].

Los pesticidas son compuestos orgánicos de síntesis cuya estructura química les confiere una gran variedad de propiedades físico-químicas. Para que puedan ser eficaces deben tener persistencia y movilidad, que son dos características ambientalmente no amigables. Las propiedades que regulan estas características son principalmente la solubilidad, volatilidad, afinidad para la adsorción y degradabilidad. Las condiciones ambientales y el tipo de suelo son también factores que regulan su comportamiento.

En general, la presencia de pesticidas en las aguas superficiales está relacionada con procesos de escorrentía, a menudo provocados o magnificados por eventos de lluvia de media a alta intensidad, o con vertidos directos a los cauces, bien intencionadamente o bien a través de estaciones depuradoras. La solubilidad juega un papel importante (también la volatilidad) pero los procesos de degradación son lentos. Por ello, la movilidad puede ser elevada y la persistencia también [2].

Varios estudios de seguimiento mencionan la presencia de pesticidas en las aguas superficiales y subterráneas [3-10]. Se ha demostrado que estos compuestos reducen la calidad del agua y producen efectos en los ecosistemas y la salud humana, dependiendo de su concentración y tiempo de duración. Es necesario comprender los procesos físicos, químicos y biológicos que controlan el comportamiento de los pesticidas en el medio ambiente, y sus efectos sobres las especies, para minimizar los impactos.

Las evaluaciones del destino ambiental y de la exposición de los pesticidas son necesarias para comprender mejor los riesgos asociados, y desarrollar estrategias de mitigación y remediación. Debido a las numerosas consecuencias negativas de los pesticidas, relativas al en el deterioro de los ecosistemas y sus procesos esenciales y en relación con los peligros en la salud humana, los gobiernos de muchos países han desarrollado regulación de los pesticidas. En los últimos años en España se ha trabajado mucho con el objetivo de estudiar la contaminación de pesticidas en las aguas subterráneas y superficiales [11].

El objetivo principal de este estudio es poner de manifiesto la situación en la que se encuentran los productos clorpirifós, terbumetón y atrazina en las masas de agua que componen la **Demarcación Hidrográfica del Júcar (DHJ)**. Los modelos matemáticos, como señalan [12], evalúan el transporte y la transformación de los pesticidas en el medio ambiente y predicen las concentraciones en diferentes medios ambientales, por ejemplo, agua, suelo y atmosfera. Los resultados de estos modelos se utilizan para cuantificar y gestionar medidas ambientales. La importancia de estudio radica en identificar las concentraciones de estos pesticidas en las aguas subterráneas y aportar información a las entidades locales pertinentes sobre la contaminación en las aguas subterráneas, por el uso de pesticidas e insecticidas aplicados.

Área de estudio

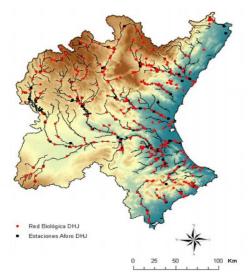


Figura 1 Demarcación Hidrográfica del Júcar

El ámbito territorial de la DHJ (**figura 1**), está situada en el extremo central este de la Península Ibérica, donde se incluyen todas las cuencas hidrográficas que vierten sus aguas al mar Mediterráneo desde la desembocadura del río Segura hasta la del río Cenia, este último también está incluido. La superficie total del territorio es de 42 700 km² y se extiende dentro de cinco Comunidades Autónomas: Aragón, Castilla-La Mancha, Comunitat Valenciana y Región de Murcia [13].

Las masas de agua que componen la DHJ se han divido globalmente en masas de agua superficial y masas de agua subterráneas. Las masas de agua subterránea que componen la DHJ son un total de 90 cubren una superficie total en el ámbito de la demarcación de 40 250 km² y varían dentro de

un rango marcado por la masa de agua de la Mancha Oriental, que asciende a 7118 km², y por la de Xàbia, la cual apenas llega a los 10 km² [14].

Presencia de pesticidas en las aguas subterráneas de España

Aunque el grado del conocimiento de la presencia de pesticidas en las masas de agua en España ha aumentado en los últimos años, sigue siendo escasa la información existente. En la **tabla 1** se sintetizan los compuestos detectados en las aguas subterráneas, respectivamente, en los artículos científicos que se han considerado más relevantes publicados desde el año 2008 hasta la actualidad sobre la presencia de pesticidas en España.

Compuesto	Referencias	Compuesto	Referencias
Bromacilo	[15] [16]	Glifosato	[20]
Desetíl-terbutilazina	[15]	Simazina	[15] [16] [18] [19]
Atrazina	[16] [17] [18] [19]	Terbumeton	[15]
Terbutilazina	[15] [16] [17] [19]	Terbutrina	[15] [17]
Clorpirifos	[15] [16]	Desetíl atrazina	[16] [18] [19]
Diurón	[15] [16] [18] [19]	Desisopropil atrazina	[15] [16] [18] [19]
Linurón	[18] [19]	Metolacloro	[16] [18] [19]
3,4-dicloroanilina	[15]	Imazalil	[15]

Tabla 1. Pesticidas detectados en aguas subterráneas en España

El insecticida más utilizado en la DHJ es el clorpirifós. Un análisis específico de las dosis aplicadas en parcelas de la DHJ (**tabla 2**), muestra que las principales aplicaciones medias de este compuesto son: 2 kg/ha en los cítricos, 0.8 kg/ha en hortalizas, entre 0.4 y 0.5 kg/ha en olivos, viñedos y cebada. Claramente, las zonas de cítricos y hortalizas son las áreas donde se la utilización de este insecticida es mucho mayor.

Tabla 2 . Datos encuesta de uso de Clorg	irifós en la Demarcac	ión Hidrográfica del Júcar.
---	-----------------------	-----------------------------

Cultivo	Tipo de cultivo	Superficie parcelas (Ha)	Kg. Sustancia activa en parcelas	Kg/ha	Aplicaciones
Cítricos	Regadío	3.783	7.777	2.06	332
Hortalizas	Regadío	5.706	4.644	0.81	93
Olivos	Regadío	261	101	0.39	5
Uvas	Regadío	3.378	1612	0.48	73
Uvas	Secano	1.758	770	0.44	53
Cebada	Secano	40	19	0.48	1

La aplicación global del clorpirifós en los cultivos (cítricos, hortalizas, viñedos, ...) tiene un patrón claramente estacional dentro del año, centrado en los meses de mayo a julio, con algunas aplicaciones también en abril, agosto y septiembre. La dosis utilizada en cada aplicación es similar a lo largo de todo el año entre 0.6 y 1.0 kg de sustancia activa /ha., con máximos de 1.4 kg/ha en las aplicaciones en septiembre. Combinando el número de aplicaciones y la dosis aplicada, el resultado final es que el 72% del total de Clorpirifós se utiliza entre mayo, junio y julio y el 88% del total se utiliza entre abril y agosto, teniendo un patrón de aplicación claramente estacional.

Analizando el patrón estacional para cada tipo de cultivo como se muestra en la **figura 2**, se observa que cada cultivo tiene su patrón de aplicación característico. En los cítricos, donde además se aplica la mayor parte de los clorpirifós, el patrón estacional se centra con un máximo muy marcado en el mes junio, existiendo también un número significativo de aplicaciones en mayo y agosto. En las hortalizas la aplicación es más continuada y abarca desde febrero hasta junio. En el cultivo de viña de regadío se aplica fundamentalmente en mayo, junio y julio, con alguna aplicación en agosto, y en el viñedo de secano las aplicaciones se centran en el mes de julio, con algunas aplicaciones también en los meses de mayo, junio y agosto. En todos los casos, las aplicaciones de clorpirifós entre octubre y enero es, prácticamente, inexistente.

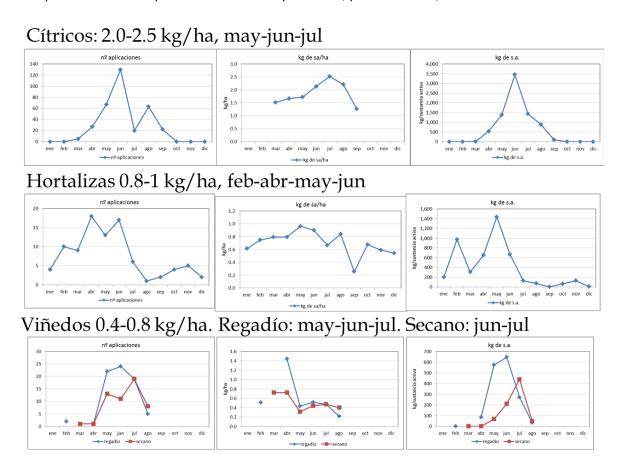


Figura 2. Patrón estacional de aplicación de clorpirifós por tipo de cultivo en la Demarcación Hidrográfica del Júcar (cítricos, hortalizas, viñedo de regadío y de secano).

Metodología

Se realizó una búsqueda en las bases de datos de la Confederación Hidrográfica del Júcar de las concentraciones de los pesticidas del clorpirifós, terbumetón y atrazina de las masas subterráneas de la DHJ, basándonos en la red de control de la calidad de las aguas y clasificando las masas de agua en base al criterio de incumplimiento y así generar mapas de riesgo de contaminación de pesticida. También se anexa un apartado de como la precipitación influye en la movilización del pesticida en las aguas subterráneas de la DHJ.

Red de control

La red de control de calidad de las aguas subterráneas se distribuye, en la medida de lo posible, uniformemente por todo el ámbito de la DHJ. Está compuesta por sondeos, pozos (activos y abandonados) y manantiales. En el caso de las masas de agua subterránea que son objetivo de estudio, la tipología de los puntos de control son pozos y sondeos. En cuanto al número de puntos de control, varía en función de la orografía y de los usos del suelo; por ejemplo, en el caso de las masas de agua subterránea Plana de Castellón (080.127), Buñol-Cheste (080.140), Plana de Valencia Sur (080.142) y Plana de Valencia Norte (080.141), zonas agrícolas y de fácil acceso, el número de puntos de control varía entre nueve y once. Por el contrario, en masas de agua subterránea, como por ejemplo La Contienda (080.143) y Sierra de las Agujas (080.149), cuya superficie está ocupada principalmente por parques naturales y presentan orografías abruptas, los puntos de control son dos.

Criterios de incumplimiento

El estado químico alcanzado por una masa de agua subterránea, en cuanto a la concentración máxima de pesticidas, está recogido en la Directiva Europea 2006/118/CE. En España la información relevante de esta directiva europea se ha plasmado en el **Real Decreto 1514/2009**, de 2 de octubre, por el que se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y deterioro. El umbral de incumplimiento de las sustancias activas de los pesticidas, incluidos los productos de transformación (productos de degradación, reacción y metabolitos), es de 0,1 μ g/L, referido a cada sustancia y de 0,5 μ g/L referido a la suma de todos los pesticidas concretos detectados y cuantificados en el procedimiento de seguimiento, incluidos los productos de transformación.

Resultados

Recopilación de información previa y datos empíricos

Se procedió a identificar y realizar un análisis de los datos recabados respecto a los pesticidas; clorpirifós, terbumetón y atrazina, con el fin de obtener un diagnóstico de la situación en la que se encuentran las distintas masas de agua subterránea que componen la DHJ. De este análisis se han delimitado las zonas geográficas que podrían encontrarse en problemas de contaminación por alguno de estos compuestos. En la **figura 3** se indica, en qué momento se han producido las mayores concentraciones de contaminación de los pesticidas. La recopilación de datos empíricos o datos obtenidos en otras investigaciones, son necesarios para realizar un análisis, explicar y justificar el estado de las masas de agua subterránea de DHJ.

El **clorpirifós** insecticida organofosforado, es detectado en los ríos (Mijares, Turia, Júcar) y en otras zonas de la Demarcación. En materia de aguas subterráneas se ha producido la mayor concentración de clorpirifós en la masa de Buñol-Cheste 80.140, con niveles de concentración

mayores de 0.10 μ g/l. Mientras que las masas 08.141 y 08.152 registran concentraciones máximas de 0.067 y 0.05 μ g/l respectivamente.

El terbumetón-desetíl derivado de la terbumetona, presenta concentraciones superiores a $0.1~\mu g/l$, en las masas de agua subterráneas, 08.127~Plana de Castellón, 08.142~Plana de Valencia Sur y 08.149~Sierra de las Agujas. En el punto 08.~127.CA592~el pico de concentración es $0.16~\mu g/l$ en May/13 y se observan otras dos concentraciones de $0.13~y~0.12~\mu g/l$ en Oct/13 y May/14. La masa subterránea más afectada por este compuesto es la masa Plana de Valencia Sur, en el punto 08.~142.CA004, con un máximo de concentración de $0.9~\mu g/l$ en May/13. Tiene otras concentraciones cercanas al valor de $0.2~\mu g/l$ en tres estaciones. Por último, el punto $08.~149.CA004~muestra concentraciones con un valor de <math>0.6~\mu g/l$ en Oct/13 y en 2014 un valor de $0.45~\mu g/l$.

La atrazina, es un herbicida de la familia de las triazinas. La simazina es un herbicida sistémico de la familia de las cloro-s-triazinas. A pesar de estar prohibida esta sustancia, la atrazina, también puede aparecer por descomposición de otros componentes como la terbutilazina. En relación con las aguas subterráneas se tiene presencia de este plaguicida en las masas subterráneas, como se muestra en la figura 3, pero la masa subterránea 08.129 Mancha Oriental registra concentraciones mayores a 0.1 μ g/l, también ocurre lo mismo, en las masas 08.140 Buñol Cheste y 08.146 Almansa. En el punto de control de 08. 129.CA004 el máximo de concentración de atrazina se registra en Abr/12 con 0.24 μ g/l y para el Jun/13 un valor de 0.12 μ g/l. En la masa subterránea Buñol-Cheste hay un pico de concentración de 0.23 μ g/l en Mar/12 pero en los siguientes años la evolución de los registros es menor que 0.10 μ g/l. En las concentraciones de la masa 08.146, en punto de control CA002 los registros son 0.11 μ g/l para oct/10, 0.38 μ g/l para nov/11 y 0.05 para jun/13.

Causas de los incumplimientos

Las concentraciones significativas detectadas de atrazina en las masas de agua subterránea de DHJ son valores altos por encima del umbral permitido de $0.10~\mu g/l$. Este compuesto se utilizó en el pasado en la agricultura de cítricos y los viñedos, hasta su prohibición en el 2004 (últimas autorizaciones de uso en el 200, en la UE). La literatura plantea que es un producto que según sus características físico-químicas es poco persistente y con un índice GUS de 3,2 "lixiviación probable". En cuanto al clorpirifós, su potencial de lixiviación es medio-alta (índice GUS = 2,57), por lo que no extraña su presencia en el acuífero, pero el hecho de que sólo se detecte en un solo punto, aunque de forma reiterada, apunta hacia un uso muy localizado.

En la masa de agua subterránea de la Plana de Valencia los puntos de control en los cuales se han observado los incumplimientos, presentan características (zona no saturada y materiales donde se localizan) similares. Por tanto, la casuística de la detección de los PT parece ser la misma. La terbutilazina, utilizada hasta hace poco tiempo en agricultura, presenta facilidad para transformarse en sus PT, de entre los cuales la desetíl-terbutilazina es uno de los más comunes que se generan en el suelo. En cuanto a las características intrínsecas de los suelos, en general presentan alta permeabilidad; por tanto, la percolación de los pesticidas utilizados en la agricultura es rápida y alcanza la zona saturada con relativa sencillez. En el caso que el punto esté localizado en materiales de baja permeabilidad (08. 142.CA006) juega un papel importante la zona no saturada, que es este caso es inferior a 10 m, por tanto, el recorrido que tiene que realizar el plaguicida hasta alcanzar la zona saturada es corto.

CONAMA 2020

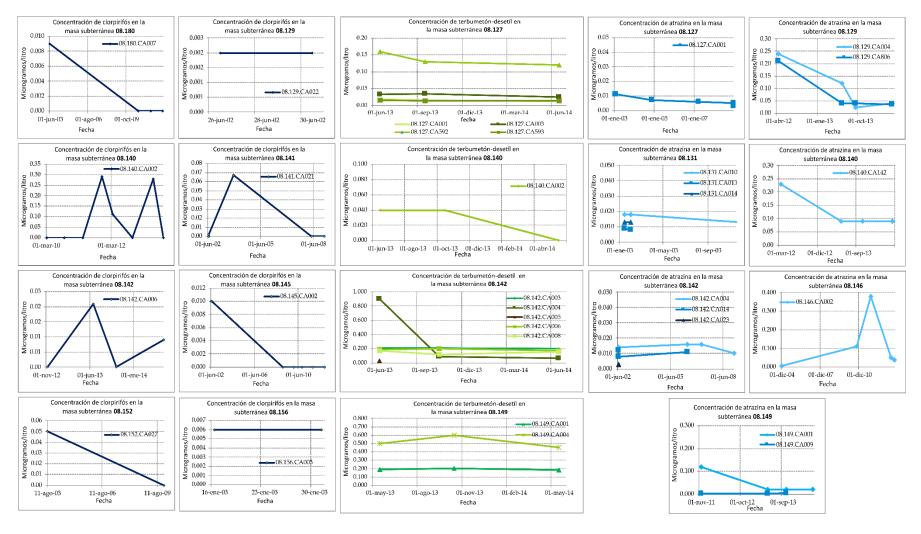


Figura 3 Evolución del clorpirifós (azul), terbumetón-desetíl (verde) y atrazina (azul celeste) en las masas de agua subterránea de la DHJ

3.4. Influencia de las precipitaciones en la contaminación por pesticidas

En primera aproximación, y dados los mecanismos que permiten que los pesticidas puedan alcanzar las aguas subterráneas, es posible pensar que uno de los factores principales que hay que tener en consideración sean las precipitaciones, especialmente las de mayor intensidad. En el apartado anterior se ha expuesto que el régimen habitual de flujo en el suelo y la zona no saturada es el flujo no saturado y que la velocidad de tránsito en la mayor parte de los acuíferos es baja o muy baja. Así pues, sólo lluvias muy intensas parecen activar el flujo y favorecer el flujo rápido de los pesticidas hacia el acuífero.

Se ha realizado una aproximación al estudio de la relación entre las lluvias y las concentraciones de los pesticidas que generan incumplimientos en las masas de agua subterránea de la Demarcación. Para ello se han construido gráficas en las que se relacionan los incumplimientos de todas las masas de agua con las precipitaciones mensuales obtenidas de las estaciones más cercanas a las masas de agua correspondientes, durante el periodo en que hay análisis de pesticidas.

Se han seleccionado cuatro de estas gráficas, que permiten hacer algunas consideraciones. La **figura 4A** representa las concentraciones de desetíl-terbutilazina en un pozo de la Plana de Castellón. Aunque hay pocos datos analíticos, se puede observar que no parece existir relación alguna entre las lluvias y la presencia de este compuesto, ya que su concentración no varía significativamente a lo largo del año, que fue especialmente seco, sin lluvias significativas ni en otoño ni en primavera.

La **figura 4B** corresponde a la evolución del bromacilo en un pozo de la Plana de Castellón. Se aprecia que las concentraciones no presentan importantes variaciones y que no hay dependencia de las precipitaciones. De hecho, el valor de 0,4 μ g/L registrado en junio de 2014 se da después de casi diez meses de lluvias de baja intensidad.

En la **figura 4C** se representa la evolución del clorpirifos en un pozo de la masa Buñol – Cheste. Por una parte, los valores más altos parecen asociarse a periodos de intensas lluvias, pero también hay casos en que después de lluvias muy intensas (mayo 2011, septiembre 2012) las concentraciones de clorpirifos son prácticamente nulas.

Finalmente, en la **figura 4D** se puede apreciar la evolución de la concentración de atrazina en un pozo de la masa Buñol – Cheste. Igual que en los casos anteriores, no se aprecia relación alguna entre los episodios de lluvia y la concentración de atrazina.

Clasificación de las masas subterráneas

Teniendo en cuenta los resultados de los análisis anteriores, se han clasificado las masas subterráneas de DHJ en buen y mal estado. Para las concentraciones del clorpirifós, 8 masas subterráneas se consideran afectadas por este plaguicida, como se muestra en la **figura 5**. En lo que se refiere a las masas subterráneas afectadas por el terbumetón resultaron 5, y para las concentraciones de la atrazina, como se observa en la **figura 5C**, resultaron 7 masas afectadas. La masa subterránea 08.140 Buñol-Cheste es la masa afectada por los tres pesticidas analizados, al igual que la masa 08.142. Plana de Valencia Sur. La masa subterránea 08.129 Mancha Oriental es afectada por el clorpirifós y por la atrazina. Por lo tanto, las masas 08.127 Plana de Castellón, 08.131 Liria Casinos, y 08.149 Sierra de las Agujas son afectadas por el terbumetón y la atrazina.

CONAMA 2020

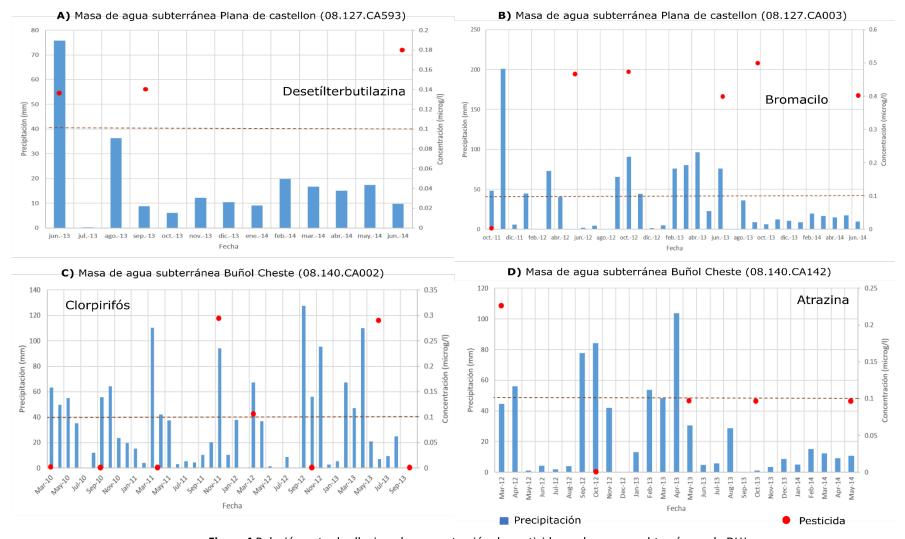
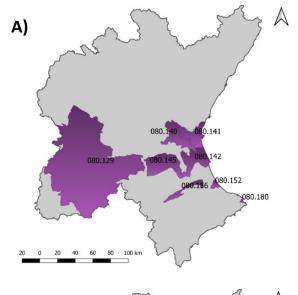
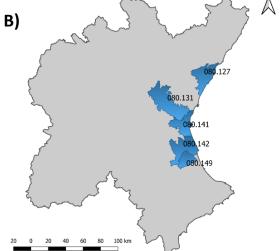


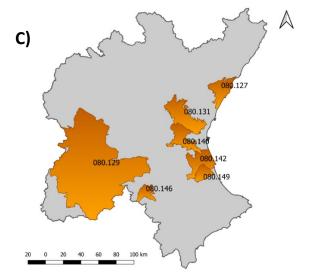
Figura 4 Relación entre las lluvias y la concentración de pesticidas en las aguas subterráneas de DHJ



Mancha Oriental
Buñol-Cheste*
Plana de Valencia Norte
Plana de Valencia Sur
Caroch Norte
Plana de Gandía
Sierra Grossa
Jávea



08.127	Plana de Castellón
08.131	Liria-Casinos
08.140	Buñol-Cheste
08.142	Plana de Valencia Sur
08.149	Sierra de las Agujas



08.127	Plana de Castellón
08.129	Mancha Oriental*
08.131	Liria-Casinos
08.140	Buñol Cheste
08.142	Plana de Valencia Sur
08.146	Almansa
08.149	Sierra de las Agujas

*Masa mayor contaminada

Figura 5 Análisis de las masas subterráneas afectadas por a) clorpirifós b) terbumetón y c) atrazina

Conclusiones

En esta investigación se ha cumplido el objetivo principal de realizar un análisis de los datos de concentración de los pesticidas más utilizados en la DHJ, el clorpirifós, terbumetón y la atrazina, en relación al estado de las masas de aguas subterráneas. Como se ha indicado anteriormente, son muchos los factores que afectan a la movilidad y persistencia de los pesticidas en las aguas subterráneas.

En general, para que un compuesto alcance las aguas subterráneas debe atravesar el suelo y la zona no saturada. Los procesos hidrogeoquímicos que operan, sobre todo en los suelos agrícolas, y los mecanismos de flujo en la zona no saturada tienden a impedir que los peticidas lleguen al acuífero. Por esta razón, los incumplimientos son muy limitados y, en muchos casos, esporádicos.

Llama la atención que algunos de los compuestos que se detectan en algunas masas tienen prohibido su uso desde hace años. Sin descartar que en algún caso puedan seguir siendo utilizados, se puede admitir que estos compuestos tienen una vida mitad extensa, probablemente superior a la teórica.

El análisis global de los incumplimientos de los pesticidas en las aguas subterráneas es que se trata de situaciones no generalizadas sino, por el contrario, de carácter aislado, que en los últimos años de control sólo afectan a las masas de la Plana de Castellón, Buñol Cheste, Plana de Valencia y Mancha Oriental. Esto, unido al hecho de que son compuestos en desuso o prohibidos, la tendencia general será la paulatina desaparición de los incumplimientos.

Se pretende en trabajos futuros, realizar modelaciones matemáticas mediante software que simule y represente las concentraciones en los puntos de control de las masas subterráneas con mayor índice de afectación, para proponer medidas de prevención ambiental y corregir el estado actual de las masas subterráneas de la DHJ.

Bibliografía

- Lorenz, S., Rasmussen, J.J., SüB, A., Kalettka, T., Golla, B., Horney, P., Stähler, M., Hommel, B. and Schäfer, R.B. (2017). Specifics and challenges of assessing exposure and effects of pesticides in small water bodies. Hydrobiology 793, 213-224.
- [2] Rice J. Pamela, Rice J. Patricia, Arthur L. Ellen, Barefoot C. Aldo. (2007) Advances in Pesticides Environmental Fate and Exposure Assessments. Journal of Agricultural and Food Chemistry 55 (14), 5367-5376
- [3] Scott, G.I., D.S. Baughmar, A.H. Trim, and J.C. Dee, (1987). Lethal and sublethal effects of insecticides commonly found in non-point source agricultural runoff to estuarine fish and shellfish. Pages 251-273 in W.B. Vernberg, A. Calabrase, F. P. Thurberg and F.J. Vernberg, editors. Pollution physiology of estuarine organisms.
- [4] Belluck D.A. et al (1991) Groundwater contamination by atrazine and its metabolites: risk assessment, policy and legal implications, in Fate and significance of pesticide degradation products, Somasundaram, L. and Coats, J.R., Eds., ACS Press, Washington, 459,254.
- [5] Skark, C., and N. Zullei-Seibert (1995). "The occurrence of pesticide in groundwater: Results of case-studies" International Journal of Analytical Chemistry, 58; 387-96.

- [6] Hoffman RS, Capel PD. Larson SJ. (**2000**). Comparison of pesticides in eight U.S. urban streams. Env. Toxicol. Chem. 19:2249-58.
- [7] Harman-Fetcho, J.A., Hapeman, C.J., McConnell, L. L., Potter, T.L., Rice, C.P., Sadeghi, A.M., et al (2015). Pesticide occurrence in selected south Florida canals and Biscayne bay during high agricultural activity. Journal Agricultural Food Chemical, 53, 6040-6048.
- [8] Gilliom RJ (2007) Pesticides in U.S. streams and groundwater. Environ Sci Techno 41 (10): 3407-3413.
- [9] Chen H, Zhang X, Demars C, Zhang M. (2017) Numerical simulation of agricultural sediment and pesticide runoff: RZWQM and PRZM comparison. Hydrological Processes. 31: 2464-2476.
- [10] Gonçalves C., Esteves de Silva C.G. Joaquim, Alpendurada María Fátima (2007). Evaluation of the Pesticide Contamination of Groundwater Sampled over Two Years from a Vulnerable Zone in Portugal Journal of Agricultural and Food Chemistry 55(15):6227-35.
- [11] Hull RN, Kleywegt S, Schroeder J (2015) Risk-based screening of selected contaminants in the Great Lakes Basin. J Great Lakes Res 41: 238-245.
- [12] Williams, I.H., (2010). The major insect pests of oilseed rape in Europe and their man-agement: an overview. In: Williams, I. (Ed.), Biocontrol-Based Integrated Management of Oilseed Rape Pests. Springer, Dordrecht.
- [13] CHJ (2016) Seguimiento del Plan Hidrológico del Júcar. Ciclo de planificación 2009-2015.
- [14] CHJ (2018) Estudios de caracterización y modelación de procesos de contaminación por pesticidas en la Demarcación Hidrográfica del Júcar.
- [15] Hernández, F., Marín, J.M., Pozo, Ó.J., Sancho, J. V., López, F.J., Morell, I., (2008). Pesticide residues and transformation products in groundwater from a Spanish agricultural region on the Mediterranean Coast. Int. J. Environ. Anal. Chem. 88, 409–424. doi:10.1080/03067310701724772
- [16] Menchen, A., De las Heras, J., Gómez Alday, J.J., (2017). Pesticide contamination in groundwater bodies in the Júcar River European Union Pilot Basin (SE Spain). Env. Monit Assess 189, 146.
- [17] Cabeza, Y., Candela, L., Ronen, D., Teijon, G., (2012). Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). J. Hazard. Mater. 239–240, 32–39. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.07.032
- [18] Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Postigo, C., Garrido, T., Fraile, J., López de Alda, M., Barceló, D., (2014). Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). Sci. Total Environ. 470–471, 1087–1098. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.079
- [19] Postigo, C., López de Alda, M.J., Barceló, D., Ginebreda, A., Garrido, T., Fraile, J., (2010). Analysis and occurrence of selected medium to highly polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE Spain): An approach based on on-line solid phase extraction-liquid chromatography-electrospraytandem mass spectrometry detection. J. Hydrol. 383, 83–92. doi:10.1016/j.jhydrol.2009.07.036
- [20] Sanchís, J., Kantiani, L., Llorca, M., Rubio, F., Ginebreda, A., Fraile, J., Garrido, T., Farré, M., **2012**. Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. Anal. Bioanal. Chem. 402, 2335–2345. doi:10.1007/s00216-011-5541.