



UNIVERSIDAD DE JAÉN  
*Facultad de Ciencias Experimentales*

## Trabajo Fin de Grado

# **Estudio de la contaminación por pesticidas de las aguas superficiales de la provincia de Jaén**

**Alumno: Alberto Ramírez Ureña**

**Junio, 2016**



**UNIVERSIDAD DE JAÉN**  
*Facultad de Ciencias Experimentales*



Trabajo Fin de Grado

**ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN  
POR PESTICIDAS DE LAS AGUAS  
SUPERFICIALES DE LA PROVINCIA  
DE JAÉN**

**Alumno: Alberto Ramírez Ureña**

Fdo. Alberto Ramírez Ureña

**Junio, 2016**

|                                                                                                                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>RESUMEN.....</b>                                                                                                                                                      | <b>5</b>  |
| <b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>                                                                                                                                             | <b>6</b>  |
| <b>1.1. Interés en la calidad del agua .....</b>                                                                                                                         | <b>7</b>  |
| <b>1.2. Contaminantes del agua.....</b>                                                                                                                                  | <b>8</b>  |
| <i>1.2.1. Contaminantes prioritarios .....</i>                                                                                                                           | <i>8</i>  |
| <i>1.2.1.1. Pesticidas. ....</i>                                                                                                                                         | <i>9</i>  |
| <i>1.2.1.2. Herbicidas.....</i>                                                                                                                                          | <i>9</i>  |
| <i>1.2.1.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). ....</i>                                                                                                       | <i>10</i> |
| <i>1.2.2. Contaminantes emergentes.....</i>                                                                                                                              | <i>11</i> |
| <b>1.3. Normativas que regulan la calidad de las aguas superficiales ...</b>                                                                                             | <b>11</b> |
| <b>1.4. Contaminación de aguas y suelos por efectos de la agricultura</b>                                                                                                | <b>13</b> |
| <b>1.5. Objetivos del trabajo.....</b>                                                                                                                                   | <b>15</b> |
| <b>2. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>                                                                                                                                      | <b>16</b> |
| <b>2.1. Localización y características del medio físico de la zona estudiada.....</b>                                                                                    | <b>16</b> |
| <i>2.1.1. Geología.....</i>                                                                                                                                              | <i>19</i> |
| <i>2.1.2. Edafología.....</i>                                                                                                                                            | <i>19</i> |
| <i>2.1.3. Manejo y usos del suelo .....</i>                                                                                                                              | <i>20</i> |
| <i>2.1.4. Clima .....</i>                                                                                                                                                | <i>21</i> |
| <b>2.2. Muestreo .....</b>                                                                                                                                               | <b>21</b> |
| <i>2.2.1. Toma de muestras.....</i>                                                                                                                                      | <i>21</i> |
| <i>2.2.2. Conservación de las muestras.....</i>                                                                                                                          | <i>23</i> |
| <b>2.3. Análisis y detección de los analitos .....</b>                                                                                                                   | <b>23</b> |
| <i>2.3.1. Método para la determinación de glifosato y metabolitos relacionados mediante cromatografía de líquidos/espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS) .....</i> | <i>23</i> |

|                                                                                                 |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.3.2 Método para la determinación multi-residuo de pesticidas en aguas mediante LC-MS/MS ..... | 25        |
| <b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>                                                          | <b>28</b> |
| <b>3.1. Determinación de glifosato y metabolitos .....</b>                                      | <b>28</b> |
| 3.1.1. Parámetros analíticos del método LC-MS/MS .....                                          | 28        |
| 3.1.2. Determinación de glifosato y derivados en los pantanos de Jaén ...                       | 29        |
| <b>3.2. Análisis multiresiduo de pesticidas.....</b>                                            | <b>32</b> |
| 3.2.1. Parámetros analíticos del método LC-MS/MS .....                                          | 32        |
| 3.2.2. Determinación de pesticidas en los pantanos de Jaén.....                                 | 34        |
| <b>3.3. Recomendaciones.....</b>                                                                | <b>40</b> |
| <b>4. CONCLUSIONES .....</b>                                                                    | <b>41</b> |
| <b>5. BIBLIOGRAFÍA .....</b>                                                                    | <b>42</b> |
| 5.1. Bibliografía páginas web .....                                                             | 46        |
| 5.2. Directivas y normativas .....                                                              | 47        |

## RESUMEN

Para el estudio del manejo del suelo en el olivar y la posterior evaluación de la contaminación actual por plaguicidas en el mismo, en este trabajo, se ha llevado a cabo la determinación de plaguicidas en muestras de aguas superficiales de la provincia de Jaén, empleando cromatografía de líquidos/espectrometría de masas (LC-MS/MS). Se han completado 3 muestreos en 9 pantanos de la provincia entre los meses de Marzo y Abril. Los resultados obtenidos muestran la presencia de AMPA ( $1.0\text{-}1.2\ \mu\text{g L}^{-1}$ ) y ácido fosfórico ( $5\text{-}19\ \mu\text{g L}^{-1}$ ), que provienen del herbicida glifosato, junto con otros herbicidas usados en el olivar como omethoate, dimethoate, simazine, therbuthylazine-desethyl, therbuthylazine, carbendazim, diazinon y methamidophos (todos ellos con concentraciones entre  $0.001$  y  $2.4\ \mu\text{g L}^{-1}$ ), superando la mayoría de ellos el valor de  $0.1\ \mu\text{g L}^{-1}$  establecido por el Real Decreto 140/2003 de calidad de aguas de consumo humano.

## ABSTRACT

With the aim to evaluate soil management in olive groves and also to the examine potential contamination from pesticide usage, in this work, the monitoring of multiple classes of pesticides has been carried out in several surface water samples from Jaen province, by means of a liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) method. Up to 27 samples were collected from nine sampling points (9 reservoirs) between March and April. The results show the presence of AMPA, the main glyphosate metabolite ( $1.0\text{-}1.2\ \mu\text{g L}^{-1}$ ) and phosphoric acid ( $5\text{-}19\ \mu\text{g L}^{-1}$ ), also coming from herbicide glyphosate. In addition, other herbicides used in the olive grove such as omethoate, dimethoate, simazine, therbuthylazine-desethyl, therbuthylazine, carbendazim, diazinon and methamidophos were also detected at concentrations between  $0.001$  and  $2.4\ \mu\text{g L}^{-1}$ . In some cases, the concentrations obtained exceeded the  $0.1\ \mu\text{g L}^{-1}$  threshold established by Spanish Regulation (RD 140/2003) addressing water quality for human consumption.

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de las aguas consiste en una modificación, generalmente provocada por el hombre, de la calidad del agua, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano, la industria, la agricultura, la pesca y las actividades recreativas, así como para los animales domésticos y la vida natural. Un agua está contaminada cuando se ve alterada en su composición o estado, directa o indirectamente, como consecuencia de la actividad humana, de tal modo que quede menos apta para uno o todos los usos a que va destinada, para los que sería apta en su calidad natural [1].

La provincia de Jaén, es una zona que presenta las condiciones apropiadas para estudiar la contaminación causada por contaminantes prioritarios y emergentes, ya que posee una gran cantidad de aguas superficiales (ríos, humedales y pantanos) y contiene 4 parques naturales en toda su extensión (13.496 Km<sup>2</sup>). La contaminación causada en estas aguas superficiales, se debe al cultivo del olivar, ya que cada año se utilizan numerosos plaguicidas para aumentar la producción y paliar las plagas. El río Guadalquivir, uno de los más importantes de la península es el que más ve afectada la contaminación de sus aguas ya que todos estos contaminantes desembocan en él. A pesar del interés de este problema, son pocos los estudios que se han realizado en cuanto a análisis de contaminantes prioritarios (Belmonte-Vega *et al.*, 2005, Masiá *et al.*, 2013, Campo *et al.*, 2013) y contaminantes emergentes (Martín *et al.*, 2011, López-Serna *et al.*, 2013).

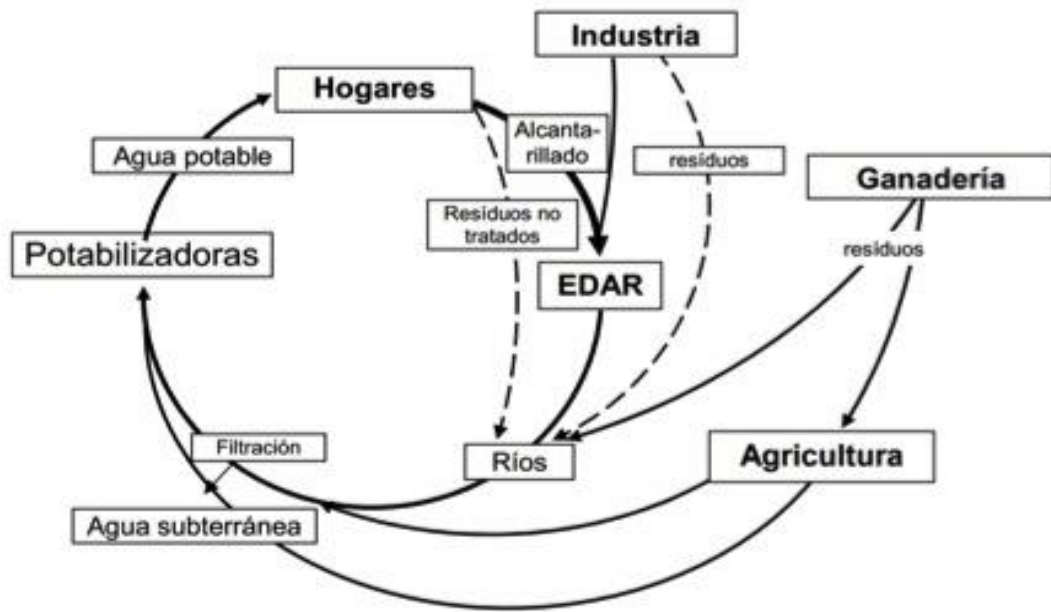
También se han realizado estudios en otras zonas interés de la Península, como la cuenca del Ebro (López-Serna *et al.*, 2012), uno de los ríos españoles más importantes, en los que se han detectado numerosos fármacos (por ejemplo, acetaminofén, atenolol) que no son eliminados por completo en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) y pesticidas (como la atrazina, simazina), así como contaminantes industriales. También se encontraron en peces y sedimentos.

### **1.1. Interés en la calidad del agua**

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente, que, a consecuencia del mal uso llevado a cabo por el ser humano, se ha deteriorado. Durante muchos años, se han vertido toneladas de sustancias empleadas en agricultura y otros oficios, sin importar el problema que estas conllevan en el medio ambiente. Junto al problema de la contaminación, aparece también el de la escasez, que en los últimos años se está viendo incrementado a causa del cambio climático [1].

Se ha ido adoptando nuevas medidas legislativas para evitar o prevenir la contaminación química del agua que han ayudado a aminorar estos problemas. Sin embargo, se debe seguir investigando en este tema, ya que siguen apareciendo nuevos compuestos contaminantes que pueden afectar potencialmente a la salud humana y al medio ambiente [1].

La aparición de elementos tóxicos y la variación en las concentraciones de éstos, tiene su origen en el denominado “ciclo del agua” como se puede observar en la Figura 1. En este ciclo, interactúan distintas actividades humanas y distintos compartimentos ambientales, y en algún punto se produce la contaminación del agua. Las principales vías de entrada de contaminantes en el medio ambiente acuático son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, industriales, y las de origen agrícola o ganadero. Esas vías pueden experimentar distintos procesos de depuración o en algunos casos la atenuación natural, que en gran medida afecta a que prevalezcan en el medio ambiente [2].



**Figura 1.** Ciclo del agua de la contaminación de aguas fluviales [2].

Los problemas y efectos más importantes que produce la contaminación química del agua son:

- Acción tóxica y cancerígena.
- Incidencia sobre la producción de alimentos.
- Limitación del uso del agua con fines recreativos.
- Reducción de las posibilidades de su uso industrial y agropecuario [2].

En España, el problema con la escasez del agua se prevé que será un problema para el 96.6% de la población española en el futuro. Según un estudio realizado a nivel europeo para el 72% de los españoles encuestados la calidad del agua significa un problema serio [3].

## 1.2. Contaminantes del agua

Los contaminantes orgánicos del agua se pueden dividir según la existencia de normativas que regulen la presencia de estos contaminantes.

### 1.2.1. Contaminantes prioritarios

Los contaminantes prioritarios son contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente ha estado o está regulada en las distintas legislaciones, contaminantes en su mayoría apolares, tóxicos, persistentes

y bioacumulables, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), los pesticidas o el glifosato (herbicida).

En general, los métodos que se utilizan para analizar este tipo de contaminantes (compuestos no polares o semipolares) presentes en el agua son las técnicas GC-MS o de alta resolución GC-HRMS (Gómez *et al.*, 2011).

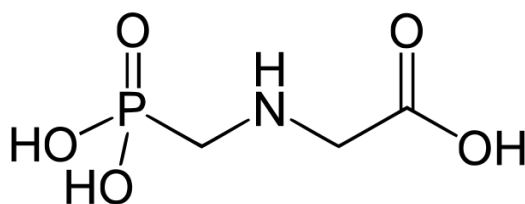
#### 1.2.1.1. Pesticidas

Un pesticida es cualquier sustancia o producto químico con el fin de destruir, prevenir, repeler, o mitigar plagas. Dentro de las plagas también se incluyen especies de plantas y animales, hongos o microorganismos malignos tales como virus o bacterias (Environmental Protection Agency, 2013, [4]) que no son bienvenidos en procesos de producción o manipulación de alimentos, y que pueden provocar enfermedades en humanos.

Los pesticidas tienen un uso legal, pero deben de estar controlados por legislación, ya que muchos de ellos se pueden encontrar en alimentos a muy bajas concentraciones del orden de partes por millón ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) o menos (Creaser & Purchase, 1991), aunque la exposición crónica puede derivar en enfermedades como cáncer, problemas de fertilidad, etc. (Baldi *et al.*, 2001; Garry *et al.*, 2002; Oliva *et al.*, 2001; Zheng *et al.*, 2001)

#### 1.2.1.2. Herbicidas

Un ejemplo de utilización indiscriminada de herbicidas en el olivar lo encontramos en el caso del glifosato. El glifosato (N-fosfonometilglicina,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$ ) cuya fórmula química se puede apreciar en la Figura 2, es un herbicida no selectivo de amplio espectro, desarrollado para eliminación de hierbas y de arbustos, en especial los perennes y es uno de los herbicidas más comúnmente utilizados en el mundo (Vereecken, 2005). Es un herbicida total. Es absorbido por las hojas y no por las raíces. Se puede aplicar a las hojas, inyectarse a troncos y tallos, o asperjar sobre tocones como herbicida forestal [5].



**Figura 2.** Fórmula química del glifosato [5].

La presencia de glifosato y de AMPA [el glifosato sufre biodegradación microbiana en el suelo, en sedimentos acuáticos y en el agua, y su principal metabolito es el ácido aminometilfosfónico (AMPA)] en el agua superficial y del subsuelo no representa una amenaza para la salud humana. Estos compuestos se eliminan fácilmente del agua bruta por los métodos convencionales de tratamiento del agua potable (que incluye filtración por arena y cloración). Sin embargo, actualmente está muy cuestionado su uso al demostrarse en algunos estudios su toxicidad sobre los seres vivos, de modo que la Organización Mundial de la Salud (OMS) lo ha declarado recientemente como probablemente cancerígeno para los seres humanos, y debe ser sometido a una especial vigilancia [5].

Se han realizado estudios en los que se encontró que el glifosato es tóxico en los niveles empleados en la agricultura para embriones humanos y células de la placenta (Benachour *et al.*, 2007; Richard *et al.*, 2005).

#### 1.2.1.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)

Los PAHs son un grupo de sustancias químicas que se forman durante la incineración incompleta del carbón, el petróleo, el gas, la madera, la basura y otras sustancias orgánicas, como el tabaco y la carne asada al carbón. Existen más de 100 clases diferentes. Los PAHs se encuentran generalmente como mezclas complejas, no como compuestos simples [6].

Los PAHs entran al medio ambiente principalmente a través de las emisiones al aire de los volcanes, los incendios forestales, la quema de madera en los hogares y los gases de los tubos de escape de automóviles y camiones. (Baek *et al.*, 1991; Yang *et al.*, 1998) También pueden entrar a las aguas de superficie, ya que son compuestos solubles, a través de las descargas de las plantas industriales y las plantas de tratamiento de aguas residuales

(Ballesteros-Gómez *et al.*, 2008; Robles-Molina *et al.*, 2013) y pueden ser liberados a los suelos de los sitios de desechos peligrosos si se escapan de los contenedores de almacenamiento.

### *1.2.2. Contaminantes emergentes*

Los contaminantes emergentes son aquellos que no están regulados por normativas y cuya presencia en el medioambiente no es necesariamente nueva, pero si la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. De este modo el estudio de estos contaminantes se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA).

La lista de contaminantes emergentes incluye una amplia variedad de productos, como pueden ser fármacos, productos de cuidado personal, surfactantes o productos de “estilo de vida” entre otros.

La mayoría de estos contaminantes son polares y se utiliza como método de análisis la técnica LS/MS con ionización por electrospray (ESI “electrospray ionization”) (Martínez-Bueno *et al.*, 2010).

### **1.3. Normativas que regulan la calidad de las aguas superficiales**

Debido a la preocupación existente por la calidad de las aguas en los últimos años, a causa de la contaminación de éstas, se establecieron una serie de normativas en la Comunidad Europea para cumplir con los parámetros de esta calidad buscada.

En el año 2000 la Comunidad Europea estableció un marco comunitario de actuación en el ámbito de políticas de aguas en su Directiva 2000/60/CE (también denominada Directiva Marco del agua), basada en un uso sostenible y respetuoso de los recursos hídricos de la Unión Europea y enfocada a conseguir como objetivos principales la racionalización en el uso, conservación y recuperación del recurso hídrico y el equilibrio entre el aprovechamiento y la sostenibilidad.

En el 2001, con la publicación de la primera modificación a la DMA en la Decisión 2455/2001/CE, se aprobó una lista de 33 sustancias prioritarias, que se muestran en la Tabla 1, que deben reducirse progresivamente o eliminarlas con el fin de lograr una buena calidad de las aguas comunitarias a finales de 2015.

| Nombre de la sustancia prioritaria |                               | Nombre de la sustancia prioritaria |                                       |
|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>1</b>                           | Alacloro                      | <b>18</b>                          | Hexaclorociclohexano                  |
| <b>2</b>                           | Antraceno                     | <b>19</b>                          | Isoproturón                           |
| <b>3</b>                           | Atrazina                      | <b>20</b>                          | Plomo y sus compuestos                |
| <b>4</b>                           | Benceno                       | <b>21</b>                          | Mercurio y sus compuestos             |
| <b>5</b>                           | Difeniléteres                 | <b>22</b>                          | Naftaleno                             |
| <b>6</b>                           | Cadmio y sus compuestos       | <b>23</b>                          | Níquel y sus compuestos               |
| <b>7</b>                           | Cloroalcanos C                | <b>24</b>                          | Nonilfenoles                          |
| <b>8</b>                           | Clorofenvinfos                | <b>25</b>                          | Octilfenoles                          |
| <b>9</b>                           | Cloropirifos                  | <b>26</b>                          | Pentaclorobenceno                     |
| <b>10</b>                          | 1,2-diclorometano             | <b>27</b>                          | Pentaclorofenol                       |
| <b>11</b>                          | Diclorometano                 | <b>28</b>                          | Hidrocarburos aromáticos policíclicos |
| <b>12</b>                          | Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP) | <b>29</b>                          | Simazina                              |
| <b>13</b>                          | Diurón                        | <b>30</b>                          | Compuestos del tributiltin            |
| <b>14</b>                          | Alfa-endosulfán               | <b>31</b>                          | Triclorobencenos                      |
| <b>15</b>                          | Fluoranteno                   | <b>32</b>                          | Triclorometano                        |
| <b>16</b>                          | Hexaclorobenceno              | <b>33</b>                          | Trifluralina                          |
| <b>17</b>                          | Hexaclorobutadieno            |                                    |                                       |

**Tabla 1:** Lista de sustancias prioritarias establecida por la Decisión número **2455/2001/CE** del parlamento europeo y del consejo de 20 de Noviembre de 2001.

En 2008, se publicó a partir de la DMA la Directiva 2008/105/CE, que define los límites de concentración o NCA (Normas de Calidad Ambiental) de los 33 contaminantes prioritarios en los diferentes tipos de aguas, exigiendo que se realicen un inventario de emisiones, vertidos y pérdidas de las sustancias incluidas.

Finalmente, todas las actualizaciones de la DMA y demás Directivas, se han reflejado en la Directiva 2013/39/CE. En esta Directiva, se ha actualizado la lista de 33 contaminantes y se han añadido otros que han pasado a ser prioritarios.

En el Real Decreto 140/2003, se encuentran los valores máximos de contaminantes para los que el agua deja de ser óptima para el consumo humano, siendo estos de  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  para cada compuesto individualmente y de  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  para la suma de todos los compuestos hallados en agua.

#### **1.4. Contaminación de aguas y suelos por efectos de la agricultura**

Debido al constante crecimiento de la población mundial, se requiere una producción de alimentos muy elevada. Esto conlleva al uso de plaguicidas para reducir los gastos de producción y aumentar el potencial económico, así como evitar plagas que echen a perder los alimentos y transmitan enfermedades.

Alrededor del 80% de los cultivos de olivar de España se concentran en Andalucía, la mayor superficie olivarera en todo el mundo, con más del 30% de la producción mundial de aceite de oliva (Spanish Agency for Olive Oil database, 2015) [7], situando a Jaén a la cabeza en su producción a nivel mundial.

Los métodos agrícolas predominantemente utilizados en el olivar de esta zona, de tipo convencional y con carácter intensivo, son la causa principal de la degradación de la fertilidad del suelo, así como de la erosión (Figura 3a [8] y Figura 3b [9]) y la compactación del mismo, además de provocar la contaminación de las aguas superficiales (Castro *et al.*, 2008). Tradicionalmente, durante décadas, muchos olivares han utilizado una labranza convencional del suelo con el fin de reducir la competencia entre los árboles y las malas hierbas por la absorción del agua, provocando severas tasas de erosión y algunas zonas con desertificación (Ordóñez-Fernández *et al.*, 2007; Martínez-Mena *et al.*, 2008; Gómez *et al.*, 2009). Además, la gran erosión causada por la gran actividad agrícola en toda la provincia de Jaén (aproximadamente el 50% de ésta), está dando lugar a la contaminación de las aguas superficiales debido al uso intensivo de pesticidas para el control de plagas (Robles-Molina *et al.*, 2014).

Numerosos contaminantes orgánicos se encuentran entre los contaminantes prioritarios ya clasificados como sustancias peligrosas en las listas oficiales establecidas por las autoridades competentes (Directiva

2000/60/CE, etc.). Los plaguicidas que se emplean para la producción de los cultivos, pueden originar innumerables efectos indeseados como la persistencia ambiental de residuos tóxicos y la contaminación de los recursos hídricos entre otros. A través del agua de lluvia, de la escorrentía y del riego de las zonas agrícolas, los pesticidas, pueden llegar también a las aguas subterráneas por procesos de lixiviado (Sánchez-Ortega *et al.*, 2005).

Por tanto, de manera especial en aquellas áreas próximas a zonas de olivar, donde los pesticidas se emplean con fines fitosanitarios y como herbicidas, resulta de especial interés evaluar y controlar el nivel de estos compuestos en las aguas superficiales.



**Figura 3a:** Intensa erosión por surcos en el olivar de Jaén [8].



**Figura 3b:** Intensa erosión en el olivar de Jaén, con rebajamiento del terreno por efecto de la erosión hídrica laminar [9].

### **1.5. Objetivos del trabajo**

Globalmente, y de forma preliminar, se abordará el estudio de cómo afecta la intensificación en el manejo del suelo, en el caso concreto del agrosistema del olivar, a la calidad del agua en los pantanos de la provincia de Jaén, mediante el análisis de contaminantes prioritarios, fundamentalmente pesticidas.

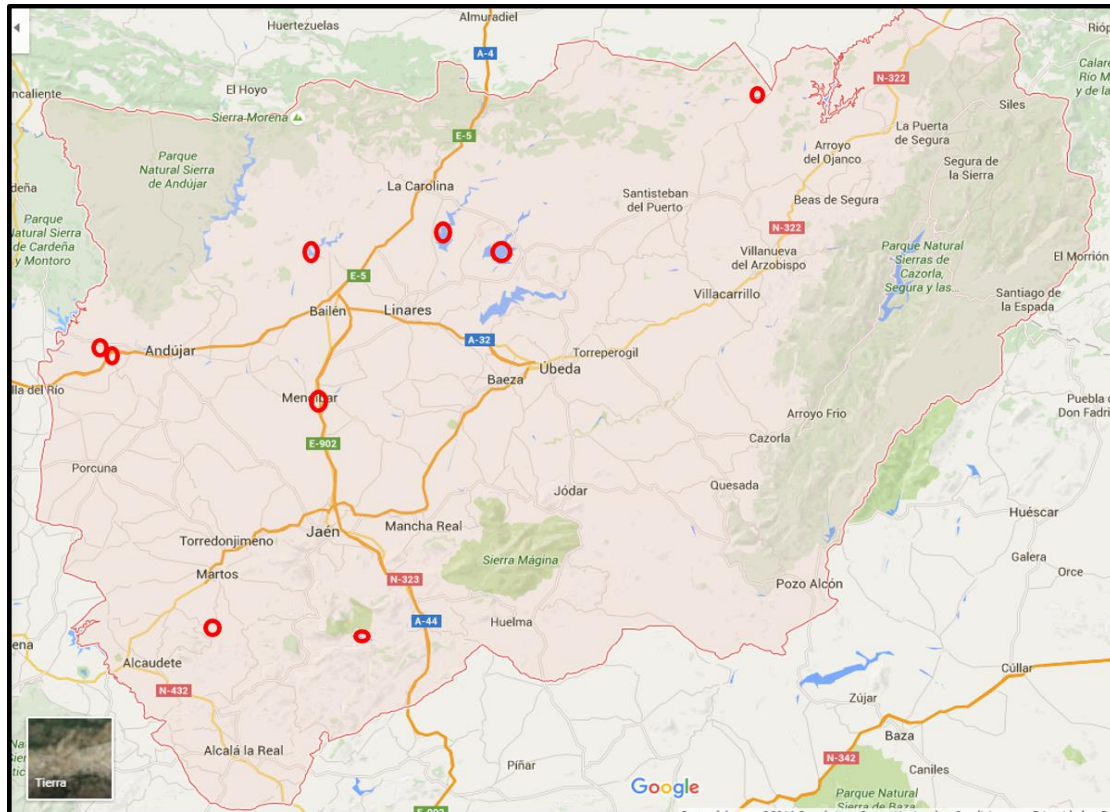
Por tanto, el objetivo fundamental de este TFG, e hipótesis principal de partida, es evaluar la posible relación entre la intensificación en el manejo del suelo en el cultivo del olivo, consecuencia de un manejo convencional del mismo, y la contaminación de las aguas superficiales con pesticidas en los principales pantanos de la provincial de Jaén. En segundo lugar, y objetivo secundario, podría resultar de interés analizar la posibilidad de establecer algún tipo de recomendación sobre aquellas prácticas agrícolas de manejo del suelo más sostenibles ambientalmente, y que repercutan en una mejora en la calidad de los principales reservorios de agua próximos a zonas más intensamente cultivadas de la provincia.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Localización y características del medio físico de la zona estudiada**

Este estudio se ha llevado a cabo en la provincia de Jaén, situada al noreste de la comunidad autónoma de Andalucía en el sureste de la península ibérica. Hacia el norte limita con las provincias de Ciudad Real y de Albacete, de la Comunidad Autónoma de Castilla La Mancha, donde Sierra Morena hace el papel de frontera natural entre la Meseta y la Depresión Bética, además de, paso natural entre ambas, gracias al desfiladero excavado por el río Despeñaperros. En la dirección oeste, hace frontera con las comarcas cordobesas del Alto Guadalquivir y la campiña de Baena, que son la continuación de la campiña de Jaén; y la Subbética, que es la continuación de la Sierra Sur de Jaén [12].

El muestreo se ha realizado en 9 embalses de toda la provincia: embalse del Dañador, embalse del Guadalén, embalse de La Fernandina, embalse del Rumblar, embalse del Río Yeguas, presa de Marmolejo, presa de Mengíbar, embalse del Quiebrajano y embalse del Río Víboras. En cuanto a patrones de distribución los pantanos se diferencian claramente en tres grupos según los datos: (Quiebrajano, Rumblar, Dañador); (Yeguas, La Fernandina, Guadalén) y (Mengibar, Víboras, Marmolejo), que coinciden con las tres grandes áreas de erosión diferencial del suelo: 0-10; 10-25 y 25-50/100 t/ha<sup>-1</sup>/año<sup>-1</sup>, respectivamente según el Inventario Nacional de Erosión de Suelos para la provincia de Jaén (2002-2012). En la Figura 4, se muestran todas las localizaciones señaladas con un círculo rojo donde se realizaron los muestreos y en las Figuras 5a, 5b y 5c se muestran fotos de los distintos pantanos tomadas por mí, ordenados según las distintas zonas de erosión hídrica y por lo tanto más y menos afectadas por la agricultura intensiva (contaminación).



**Figura 4:** Mapa de la provincia de Jaén y localización de las zonas de muestreo [10].



**Figura 5a:** Fotos de los pantanos en las zonas con menos intensificación de la agricultura.



**Figura 5b:** Fotos de los pantanos en las zonas con intensificación de la agricultura intermedia.



**Figura 5c:** Fotos de los pantanos en las zonas con más intensificación de la agricultura.

### *2.1.1. Geología*

La geología de la provincia de Jaén se puede diferenciar, de manera simplificada, en tres zonas:

- La zona norte de la provincia en la que los suelos están compuestos principalmente por cuarcitas, pizarras y granitos; encontrando también suelos muy arcillosos en la zona de Vilches, La Carolina, etc.
- La zona media de la provincia (zona de depresión del Guadalquivir) en la que los suelos están compuestos por rocas sedimentarias marinas (margas, areniscas y conglomerados).
- La zona este, en la que se encuentra el P.N. de Cazorla, Segura y Las Villas, los suelos están compuestos por calizas y dolomías.
- La zona Sierra Sur en la que los suelos están compuestos en su mayoría por calizas margosas y margas [12].

### *2.1.2. Edafología*

Según la FAO (2006) existen distintos tipos de suelo en la provincia de Jaén, entre los más importantes se encuentran:

- Leptosoles: Son característicos de zonas escarpadas sometidas a una fuerte erosión que rejuvenece constantemente el suelo.
- Vertisoles: Aparecen en las vaguadas o depresiones, sobre coluvios de margas de gran potencia enriquecidos en arcillas. La pedregosidad superficial es nula y están dedicados en la mayoría de los casos, al cultivo de cereales, algodón y girasoles.
- Fluvisoles: Se desarrollan en las orillas de los ríos. Se sitúan en zonas llanas o casi llanas, separados por taludes de diferentes pendientes. Son suelos muy fértiles, dedicados al cultivo de productos hortícolas y algodón.
- Arenosoles: Sus principales características son su textura, arenosa, y la gran potencia de su perfil.
- Regosoles:
  - Regosoles calcáricos: Se diferencian tres tipos por su origen: Los que proceden de margas miocénicas, los que lo hacen de

triásicas y los que son el resultado de la actuación de procesos erosivos sobre suelos más evolucionados tipo Cambisol.

- Regosoles eútricos: Se desarrollan sobre esquistos, micaesquistos, cuarcitas y granito. Son pedregosos y de pocos cm de profundidad.

### *2.1.3. Manejo y usos del suelo*

Según datos del SIMA (1996) [13], el mayor uso del suelo corresponde a cultivos leñosos en secano. Por otra parte, según la Consejería de Agricultura y Pesca [14], se deduce, como del total de la superficie provincial, la tierra ocupa casi el 53%, destacando dentro de ella los cultivos en secano con el 45%, ocupando el regadío algo más del 8%. En la agricultura de secano destaca el olivar con más del 73%. El olivar está representado en todas las comarcas de la provincia ocupando en todas ellas más de la mitad de la superficie labrada y con claro predominio en la Campiña Sur, seguida de la Campiña Norte y La Loma.

La superficie provincial regada es del 8%, ocupando la mayor parte, con el 65% de ella, el olivar. Le siguen en importancia los cultivos herbáceos de regadío con el 28%.

En cuanto a la superficie no labrada, su superficie es de cerca del 43%, ocupada en más de un 70% con especies forestales, favorecidas por la acción antrópica en gran parte, el 95% con coníferas y el resto con frondosas solas o asociadas a coníferas.

Por otra parte, debido a este uso intensivo del suelo por la agricultura, los suelos con mayor erosión se localizan principalmente en dos zonas de la provincia: suroeste (Alcalá la Real, Castillo de Locubín, Martos, Los Villares, Campillo de Arenas, Jamilena, Alcaudete, Fuensanta de Martos, Valdepeñas de Jaén, Frailes...) y noroeste (Torres de Albánchez, La Puerta de Segura, Benatae, Puente Génave, Beas de Segura, Villanueva del Arzobispo, Torredonjimeno...) [15].

En el siguiente enlace (<https://www.youtube.com/watch?v=2ETA7Y6dDuQ>) [16] se puede ver un video corto sobre la pérdida de suelo fértil en los olivares de Jaén a consecuencia de la erosión.

#### *2.1.4. Clima*

En cuanto al clima en la provincia, es de tipo mediterráneo-continental. Está influenciado por el Valle del Guadalquivir que, abierto al océano Atlántico, condiciona la circulación atmosférica de la provincia. La temperatura media máxima es de 22,1°C y la mínima es de 11,8°C.

El invierno es templado, con temperaturas medias diurnas de 13°C y por las noches no suelen bajar de los 2°C. Los vientos húmedos oceánicos que circulan por el valle del Guadalquivir producen abundantes precipitaciones entre el otoño y la primavera, siendo especialmente importantes en la Sierra de Cazorla, Segura y Las Villas.

El verano de la provincia Jaén suele ser caluroso con temperaturas máximas hasta los 40°C y escasas lluvias. Durante los meses de julio y agosto la zona de la montaña es más fresca. Debido a la gran cantidad de precipitaciones de la Sierra de Cazorla, nacen en esta son dos ríos importantes de la Península: el Guadalquivir y el Segura [11].

### **2.2. Muestreo del agua**

El objetivo de la toma de muestras es la obtención de una porción de material cuyo volumen sea lo suficientemente pequeño como para que pueda ser transportado con facilidad y manipulado en el laboratorio sin que por ello deje de representar con exactitud el material de donde procede. Se debe tener en cuenta que la muestra no debe deteriorarse ni contaminarse antes de llegar al laboratorio.

#### *2.2.1. Toma de muestras*

Los lagos y pantanos presentan considerables variaciones debidas a causas normales, como la estratificación estacional, la cantidad de lluvia caída, el desagüe y el viento. La elección del lugar, la profundidad y la frecuencia de las tomas de muestra se hará dependiendo de las condiciones locales y el objetivo del estudio. En cualquier caso, se debe evitar la espuma superficial. Hay que evitar las áreas de turbulencia

excesiva, a causa de la posible pérdida de componentes volátiles y presencia de vapores tóxicos.

Para este estudio, se utilizó una botella de plástico, unida mediante una cuerda y lanzada por la presa del pantano. Una vez recogida la muestra de agua, 5 litros, se extrajo una alícuota en una botella de cristal color topacio con capacidad de 1 L y un recipiente de plástico.

En la siguiente Tabla 2, se muestran las zonas de muestreo junto con la cantidad de muestras tomadas y las fechas en las que se realizaron.

**Tabla 2:** Fecha de los muestreos y muestras recogidas.

| <i>Zona de muestreo</i>         | <i>Número de muestras</i> | <i>Fechas del muestreo</i>                   |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
| <b>Embalse del Dañador</b>      | 3                         | - 10/03/2016<br>- 02/04/2016<br>- 14/04/2016 |
| <b>Embalse del Guadalén</b>     | 3                         | - 10/03/2016<br>- 02/04/2016<br>- 14/04/2016 |
| <b>Embalse de La Fernandina</b> | 3                         | - 10/03/2016<br>- 02/04/2016<br>- 14/04/2016 |
| <b>Embalse del Rumblar</b>      | 3                         | - 10/03/2016<br>- 02/04/2016<br>- 14/04/2016 |
| <b>Embalse del Río Yeguas</b>   | 3                         | - 10/03/2016<br>- 02/04/2016<br>- 14/04/2016 |
| <b>Presa de Marmolejo</b>       | 3                         | - 10/03/2016<br>- 02/04/2016<br>- 14/04/2016 |
| <b>Presa de Mengíbar</b>        | 3                         | - 10/03/2016<br>- 02/04/2016<br>- 14/04/2016 |
| <b>Embalse del Río Víboras</b>  | 3                         | - 12/03/2016<br>- 03/04/2016<br>- 13/04/2016 |
| <b>Embalse del Quiebrajano</b>  | 3                         | - 12/03/2016<br>- 03/04/2016<br>- 13/04/2016 |

### 2.2.2. Conservación de las muestras

Para la conservación de las muestras se emplearon botellas de cristal, porque se utilizan para una mejor conservación de los compuestos orgánicos, ya que las paredes de los recipientes de plástico pueden resultar porosas para algunos compuestos orgánicos volátiles. También se utilizaron botes de plástico, para retener los compuestos inorgánicos, ya que algunos cationes metálicos pueden dejar residuos adsorbidos sobre las paredes de los recipientes de vidrio.

Las muestras se llevaron al laboratorio y se conservaron en un frigorífico a una temperatura de 4°C y en oscuridad (para evitar el crecimiento de microorganismos).

## 2.3. Análisis y detección de los analitos

### 2.3.1. Método para la determinación de glifosato y metabolitos relacionados mediante cromatografía de líquidos/espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS)

La separación de los analitos se llevó a cabo usando un sistema de cromatografía de líquidos, HPLC (Dionex Ultimate 3000 rapid separation liquid chromatograph (RSLC) (Thermo Scientific, USA)) equipado con una columna analítica Obelisc N; SIELC; de fase normal de 2.1 mm de diámetro x 150 mm de largo y 5 µm de tamaño de partícula.

Se inyectaron 10 µL de la disolución patrón o muestra. Las fases móviles empleadas eran: la fase móvil A, agua milli-Q con 0.1% v/v ácido fórmico y la fase móvil B, acetonitrilo.

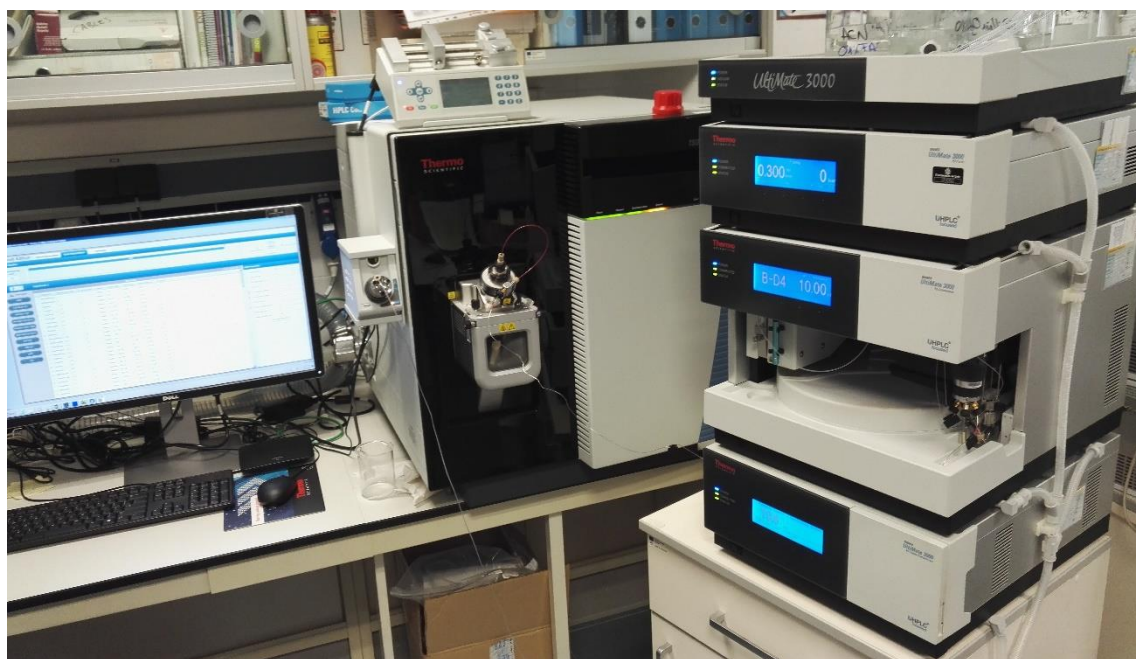
Se empleó un método cromatográfico, en el cual la proporción de disolventes se mantuvo constante durante todo el proceso mientras el flujo era 0.3 mL min<sup>-1</sup> los primeros 4.5 minutos y posteriormente hasta los 15 min el flujo se aumentó a 0.8 mL min<sup>-1</sup>.

El sistema HPLC estaba acoplado a un espectrómetro de masas TSQ Quantiva triple quadrupole (QqQ) (Thermo Scientific, USA) equipado con una interfase de electrospray (ESI) que trabajaba en modo de ionización

negativo, ya que en Obelisc todos los analitos ionizan en negativo. Las condiciones de la fuente ESI se detallan a continuación:

- Voltaje del spray: 3000 V.
- Presión del gas de nebulización: 50 psi.
- Colisión del gas (CID): 1.5 m Torr.
- Temperatura del tubo de transferencia de iones: 275°C.
- Gas auxiliar: 20 unidades arbitrarias.
- Temperatura del vaporizador: 317°C.

En la Figura 6, se muestra el equipo de cromatografía de líquidos acoplado a un espectrómetro de masas que ha sido utilizado en este trabajo para ambos métodos, variando únicamente las columnas analíticas.



**Figura 6:** Equipo LC-MS/MS utilizado para este trabajo.

En la siguiente Tabla 3, se muestra los compuestos identificados con la columna analítica Obelisc.

**Tabla 3:** Parámetros empleados para la identificación de glifosato y compuestos polares derivados mediante LC-MS/MS.

| Compuesto                                | TR (min) | Ión precursor (m/z) | Ión Cuantificador (m/z) | Energía de colisión (V) | Ión de confirmación (m/z) | Energía de colisión (V) |
|------------------------------------------|----------|---------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| <b>Aminomethylphosphonic acid (AMPA)</b> | 1.5      | 110.3               | 79                      | 27,8                    | 63.1                      | 20,5                    |
| <b>Ethephon</b>                          | 4.67     | 142.9               | 107.1                   | 10.2                    | 79                        | 18.6                    |
| <b>Glufosinate</b>                       | 2.9      | 180.2               | 95.1                    | 17.9                    | 63.0                      | 38.1                    |
| <b>Glyphosate</b>                        | 5        | 168.0               | 150.1                   | 10.2                    | 63.1                      | 23.4                    |
| <b>Maleic hydrazide</b>                  | 1.5      | 111.1               | 83.1                    | 14.0                    | 82.0                      | 18.3                    |
| <b>MPPA</b>                              | 2.7      | 151.1               | 133.0                   | 10.2                    | 63.0                      | 34.4                    |
| <b>N-acetylglufosinate (NAG)</b>         | 3.8      | 222.1               | 136.1                   | 22.6                    | 59.1                      | 16.2                    |
| <b>Phosphorous acid</b>                  | 4.25     | 81.3                | 79.0                    | 15.8                    | 63.0                      | 27.8                    |

### 2.3.2. Método para la determinación multi-residuo de pesticidas en aguas mediante LC-MS/MS

La separación de los analitos se llevó a cabo usando un sistema de cromatografía de líquidos, HPLC (Dionex Ultimate 3000 rapid separation liquid chromatograph (RSLC); (Thermo Scientific, USA)) equipado con una columna analítica Agilent Zorbax Rapid Resolution High Definition (RRHD) Eclipse Plus C18; de fase normal de 2.1 mm de diámetro x 50 mm de largo y 1.8 µm de tamaño de partícula.

Se inyectaron 10 µL de la disolución patrón o muestra. Las fases móviles empleadas eran A: agua milli-Q con 0.1% v/v ácido fórmico y la fase móvil B: acetonitrilo con 0.1% v/v ácido fórmico.

Se empleó un método cromatográfico, en el cual el gradiente lineal se mantuvo constante durante todo el proceso. La composición inicial de la fase móvil era de (5% B) que se mantuvo constante durante 3 minutos, hasta llevarlo al 100% B a los 18 minutos, mantenido así 2 minutos más.

El sistema HPLC estaba acoplado a un espectrómetro de masas TSQ Quantiva triple quadrupole (QqQ) (Thermo Scientific, USA) equipado con

una interfase de electrospray (ESI) que trabajaba en modo de ionización positivo y negativo. Las condiciones de la fuente ESI se detallan a continuación:

- Voltaje del spray: 3500 V en positivo y 2500 V en negativo.
- Presión del gas de nebulización: 50 psi.
- Colisión del gas (CID): 1.5 m Torr.
- Temperatura del tubo de transferencia de iones: 325°C.
- Gas auxiliar: 15 unidades arbitrarias.
- Temperatura del vaporizador: 300°C.

En la siguiente Tabla 4, se muestra los compuestos identificados con la columna analítica C18:

**Tabla 4:** Parámetros empleados para la identificación de 71 plaguicidas empleados en el olivar mediante LC-MS/MS.

| Compuesto              | TR (min) | Ion precursor (m/z) | Ion Cuantificador (m/z) | Energía de colisión (V) | Ion de confirmación (m/z) | Energía de colisión (V) |
|------------------------|----------|---------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Methamidophos          | 0,9      | 142,0               | 94,1                    | 14,9                    | 125,0                     | 14,2                    |
| Acephate               | 1,25     | 184,0               | 143,0                   | 10,2                    | 95,0                      | 18,4                    |
| Omethoate              | 1,77     | 214,2               | 183,0                   | 10,2                    | 125,0                     | 22,9                    |
| Carbendazim            | 3,8      | 192,1               | 160,1                   | 18,2                    | 132,1                     | 30,2                    |
| Methomyl               | 5        | 163,1               | 88,0                    | 10,2                    | 106,0                     | 10,2                    |
| Monocrotophos          | 5,97     | 224,1               | 127,0                   | 16,7                    | 193,0                     | 10,2                    |
| Thiamethoxam           | 6,51     | 292,0               | 211,1                   | 12,9                    | 211,0                     | 10,2                    |
| Trichlorfon            | 6,67     | 256,9               | 109,1                   | 17,9                    | 221,0                     | 10,2                    |
| Quimerac               | 6,95     | 222,2               | 204,0                   | 16,0                    | 141,0                     | 33,7                    |
| Gibberelic acid        | 7,25     | 345,2               | 239,1                   | 14,4                    | 143,1                     | 28,5                    |
| Imidacloprid           | 7,4      | 255,9               | 209,1                   | 19,6                    | 175,1                     | 19,0                    |
| Dimethoate             | 7,5      | 230,0               | 199,0                   | 10,2                    | 125,0                     | 21,6                    |
| Acetamiprid            | 7,8      | 223,1               | 126,1                   | 20,2                    | 90,0                      | 32,6                    |
| Thiacloprid            | 8,62     | 223,1               | 126,1                   | 21,8                    | 90,1                      | 35,2                    |
| Dicamba                | 8,97     | 219,0               | 175,0                   | 10,2                    | 177,0                     | 10,2                    |
| Simazine               | 8,77     | 202,1               | 124,0                   | 17,7                    | 132,1                     | 21,1                    |
| Pyrimethanil           | 8,9      | 200,1               | 107,1                   | 25,1                    | 183,1                     | 24,4                    |
| Fluoroxypyr            | 9,29     | 253,0               | 195,0                   | 14,1                    | 233,0                     | 10,2                    |
| Terbutylazine-desethyl | 9,2      | 202,1               | 146,2                   | 16,4                    | 104,0                     | 27,6                    |
| Thiophanate-methyl     | 9,62     | 343,1               | 151,0                   | 20,3                    | 311,0                     | 10,2                    |
| Carbofuran             | 9,74     | 222,1               | 165,2                   | 12,0                    | 123,1                     | 21,7                    |
| Fenamiphos-sulfone     | 9,67     | 336,2               | 266,2                   | 18,0                    | 308,0                     | 11,6                    |
| Malaoxon               | 9,69     | 315,1               | 99,0                    | 22,8                    | 127,1                     | 12,3                    |
| Chlorotoluron          | 9,97     | 213,1               | 72,1                    | 18,2                    | 140,0                     | 25,1                    |
| Fenthion-sulfoxide     | 9,88     | 295,1               | 109,0                   | 33,2                    | 280,0                     | 18,1                    |

|                      |       |       |       |      |       |      |
|----------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| Atrazine             | 10,02 | 216,1 | 174,1 | 16,8 | 104,0 | 28,3 |
| Carbaryl             | 10,15 | 202,1 | 145,1 | 10,2 | 127,1 | 31,0 |
| Isoproturon          | 10,33 | 207,2 | 72,1  | 19,2 | 165,1 | 14,8 |
| Metalaxyl            | 10,34 | 280,2 | 220,1 | 13,3 | 160,1 | 23,1 |
| Diuron               | 10,44 | 233,1 | 72,0  | 18,7 | 72,1  | 18,8 |
| Norflurazon          | 10,69 | 304,1 | 284,0 | 23,4 | 160,0 | 30,9 |
| Dimethomorph         | 11,2  | 388,2 | 301,1 | 19,1 | 165,1 | 33,4 |
| Dodine               | 11,33 | 228,3 | 57,1  | 24,0 | 186,2 | 17,5 |
| Paclobutrazol        | 11,33 | 294,2 | 70,2  | 21,7 | 125,1 | 39,0 |
| Spinosyn A           | 11,34 | 732,5 | 142,1 | 29,6 | 98,2  | 44,5 |
| Therbuthylazine      | 11,48 | 230,1 | 174,1 | 17,2 | 104,1 | 31,3 |
| Spinosyn D           | 11,73 | 746,7 | 142,2 | 29,7 | 98,1  | 43,7 |
| Methidathion na      | 11,77 | 324,9 | 85,1  | 24,8 | 144,9 | 17,5 |
| Azinphos-methyl      | 11,87 | 318,1 | 132,0 | 10,2 | 261,0 | 10,2 |
| Fenamiphos           | 11,93 | 304,2 | 217,1 | 24,1 | 202,0 | 32,6 |
| Phosmet              | 12,1  | 318,1 | 160,1 | 17,8 | 133,1 | 36,1 |
| Azoxystrobin         | 12,2  | 404,2 | 372,1 | 13,9 | 344,1 | 23,8 |
| Fenhexamid           | 12,22 | 302,2 | 97,1  | 22,9 |       |      |
|                      |       | 304,1 |       |      | 97,1  | 23,1 |
| Tetraconazole        | 12,36 | 372,1 | 159,1 | 30,7 | 70,1  | 21,9 |
| Tebuconazole         | 12,31 | 308,2 | 70,1  | 23,5 | 125,0 | 36,9 |
| Buprofezin           | 12,46 | 306,2 | 201,2 | 14,1 | 116,0 | 15,2 |
| Penconazole          | 12,55 | 284,2 | 159,0 | 28,7 | 70,1  | 17,5 |
| Alachlor             | 12,9  | 270,2 | 162,2 | 18,3 |       |      |
|                      |       | 238,1 |       |      | 162,2 | 16,2 |
| Malathion            | 12,99 | 331,1 | 127,0 | 11,6 | 99,1  | 21,3 |
| Rotenone             | 13    | 395,2 | 213,1 | 23,0 | 192,1 | 24,9 |
| Kresoxim-methyl      | 13,5  | 314,0 | 282,0 | 10,5 | 229,0 | 16,7 |
| Chlorfenvinphos      | 13,21 | 359,1 | 155,1 | 12,0 | 169,9 | 39,8 |
| Difenoconazole       | 13,44 | 406,2 | 251,1 | 24,3 | 336,9 | 16,0 |
| Pirimiphos methyl    | 13,46 | 306,2 | 164,1 | 22,2 | 108,0 | 30,9 |
| Benalaxyl            | 13,45 | 326,1 | 148,1 | 20,5 | 293,9 | 10,2 |
| Fenthion             | 13,81 | 279,1 | 169,0 | 17,8 | 247,0 | 12,5 |
| Quinalphos           | 13,47 | 299,1 | 163,0 | 18,8 | 147,4 | 20,0 |
| Carfentrazone-ethyl  | 13,5  | 412,1 | 345,9 | 28,2 | 366,3 | 15,2 |
| Diazinon             | 13,79 | 305,2 | 169,1 | 20,6 | 153,1 | 21,1 |
| Teflubenzuron        | 14,37 | 379,0 | 338,9 | 10,2 | 196,0 | 22,2 |
| Chlorpyrifos-methyl  | 14,32 | 322,0 | 290,0 | 15,9 | 291,8 | 16,2 |
| Diflufenican         | 14,52 | 395,2 | 266,4 | 23,2 | 246,2 | 35,5 |
| Amitraz              | 14,48 | 294,2 | 163,1 | 16,0 | 122,1 | 29,0 |
| Quizalofop-p-ethyl   | 14,74 | 373,2 | 299,1 | 19,0 | 271,1 | 26,2 |
| Pyriproxifen         | 15,36 | 322,2 | 96,0  | 15,8 | 185,2 | 23,7 |
| Flufenoxuron neg     | 15,63 | 487,0 | 467,1 | 10,2 | 411,1 | 13,3 |
| Chlorpyrifos         | 15,65 | 350,0 | 200,0 | 19,8 |       |      |
|                      |       | 352,0 |       |      | 197,9 | 20,2 |
| Ethion               | 15,8  | 385,0 | 199,0 | 10,2 | 143,0 | 24,3 |
| Propargite sodio     | 16,17 | 373,2 | 143,0 | 16,9 | 175,1 | 20,0 |
| AvermectinB1a amonio | 16,38 | 890,7 | 305,2 | 24,2 | 567,3 | 13,6 |
| Ethofenprox          | 17,59 | 359,2 | 183,1 | 25,2 | 177,2 | 13,7 |

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Determinación de glifosato y metabolitos

##### 3.1.1. Parámetros analíticos del método LC-MS/MS

El límite de cuantificación (LOQ), es la menor concentración de analito que se puede determinar con la precisión requerida. Este límite fue estimado a partir de la señal-ruido del patrón de concentración más baja preparado para la recta de calibrado.

La linealidad del método se evaluó a partir de los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) de las rectas de calibrado.

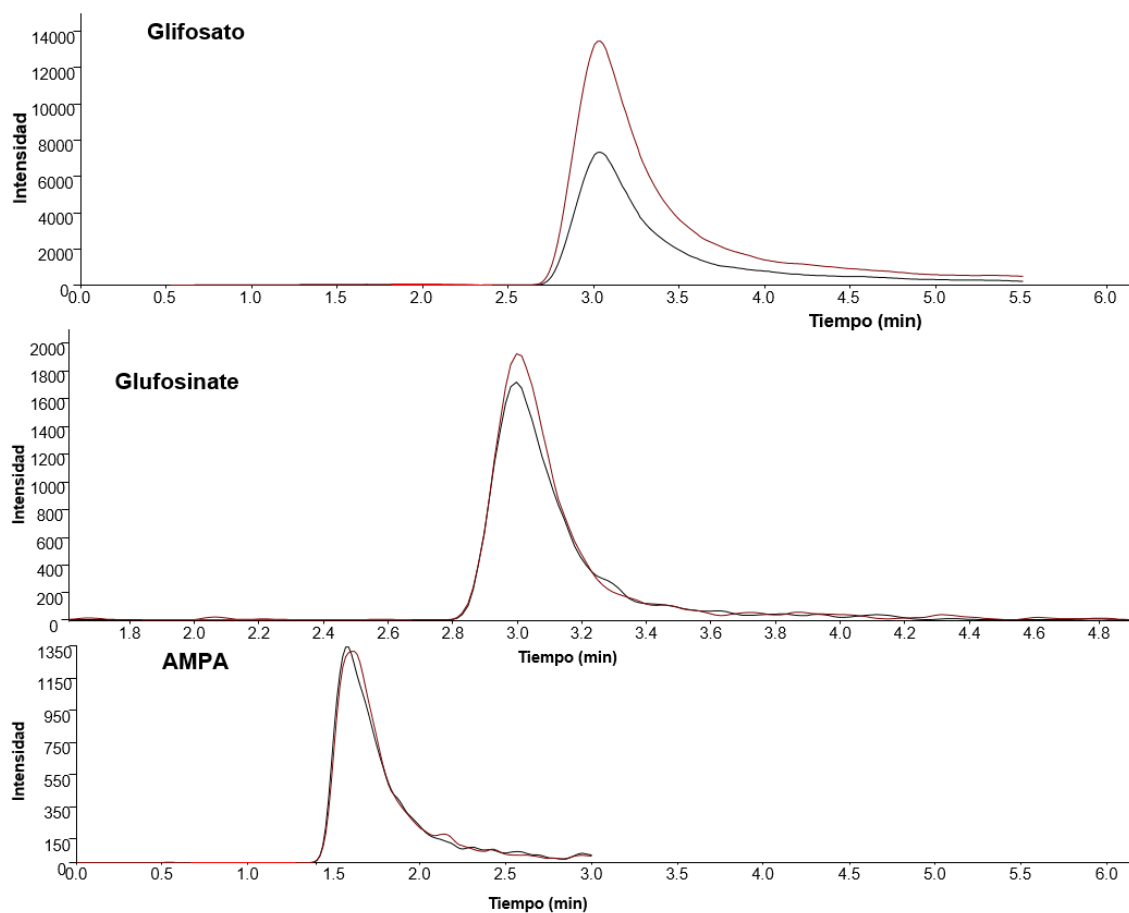
En la siguiente Tabla 5, se resumen los parámetros analíticos del método empleado para el estudio de niveles de concentración de glifosato en las muestras de agua estudiadas.

**Tabla 5:** Parámetros analíticos del método LC-MS/MS para la determinación de glifosato y derivados.

| Compuesto                         | Concentración estudiada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | Linealidad ( $R^2$ ) | LOQ <sup>a</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------|
| Aminomethylphosphonic acid (AMPA) | 1 - 100                                          | 1                    | 1                                         |
| Ethephon                          | 1 - 100                                          | 1                    | 5                                         |
| Glufosinate                       | 1 - 100                                          | 1                    | 1                                         |
| Glyphosate                        | 1 - 100                                          | 1                    | 10                                        |
| Maleic hydrazide                  | 1 - 100                                          | 1                    | 5                                         |
| MPPA                              | 1 - 100                                          | 1                    | 1                                         |
| N-acethyl-glufosinate (NAG)       | 1 - 100                                          | 1                    | 5                                         |
| Phosphorous acid                  | 1 - 100                                          | 0.9999               | 10                                        |

<sup>a</sup> LOQ: límite de cuantificación (criterio S/N = 10).  
S/N: Criterio Señal/Ruido

Como ejemplo, se muestra el cromatograma (**Figura 7**) de la determinación de algunos de los compuestos estudiados a un nivel de concentración de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ .



**Figura 7:** Cromatograma de algunos compuestos estudiados a nivel de concentración de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### 3.1.2. Determinación de glifosato y derivados en los pantanos de Jaén

En las siguientes Tablas 6a, 6b y 6c, se muestra la concentración en ppb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de los analitos detectados por el método con columna analítica de Obelisc entre los que se encuentran el glifosato y sus derivados. Los guiones que se observan en las tablas significan que no se han detectado esos compuestos.

**Tabla 6a:** Determinación de glifosato y derivados en el muestreo 1 (expresado en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

| Muestra            | (AMPA) | ETN | GLU | GYPH | MH | MPPA | NAG | PHSA |
|--------------------|--------|-----|-----|------|----|------|-----|------|
| <b>Dañador</b>     | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Quiebrajano</b> | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Rumblar</b>     | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Yeguas</b>      | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Guadalén</b>    | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Fernandina</b>  | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Víboras</b>     | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | 5.3  |
| <b>Marmolejo</b>   | 1.05   | -   | -   | -    | -  | -    | -   | 9.3  |
| <b>Mengíbar</b>    | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | 6.0  |

**Tabla 6b:** Determinación de glifosato y derivados en el muestreo 2 (expresado en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

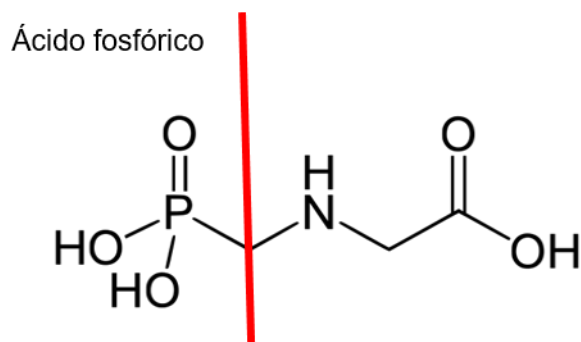
| Muestra            | (AMPA) | ETN | GLU | GYPH | MH | MPPA | NAG | PHSA |
|--------------------|--------|-----|-----|------|----|------|-----|------|
| <b>Dañador</b>     | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Quiebrajano</b> | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Rumblar</b>     | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | 6.1  |
| <b>Yeguas</b>      | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Guadalén</b>    | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Fernandina</b>  | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Víboras</b>     | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | 10.3 |
| <b>Marmolejo</b>   | 1.2    | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Mengíbar</b>    | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | 19.0 |

**Tabla 6c:** Determinación de glifosato y derivados en el muestreo 3 (expresado en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

| Muestra            | (AMPA) | ETN | GLU | GYPH | MH | MPPA | NAG | PHSA |
|--------------------|--------|-----|-----|------|----|------|-----|------|
| <b>Dañador</b>     | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Quiebrajano</b> | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Rumblar</b>     | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Yeguas</b>      | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Guadalén</b>    | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Fernandina</b>  | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Víboras</b>     | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Marmolejo</b>   | 1.4    | -   | -   | -    | -  | -    | -   | -    |
| <b>Mengíbar</b>    | -      | -   | -   | -    | -  | -    | -   | 14.9 |

Según los resultados obtenidos y mostrados en las tablas anteriores, se han detectado concentraciones de AMPA y de ácido fosfórico (PHSA) en los tres muestreos realizados en algunos de los pantanos. Estos dos compuestos mencionados son metabolitos del glifosato, probablemente el

herbicida más empleado en la actualidad a nivel mundial, y por supuesto también en el olivar de Jaén. Éste tiene una vida corta, por lo que se degrada muy rápidamente. Por ejemplo, el ácido fosfórico se obtiene al separarse la molécula de glifosato como se puede observar en la siguiente Figura 8:



**Figura 8:** Estructura de la molécula de glifosato de cuya hidrólisis se produce el ácido fosfórico [5].

Todas las concentraciones dadas en los resultados, están entre 1.0 y 1.2  $\mu\text{g L}^{-1}$  en AMPA y entre 5-19  $\mu\text{g L}^{-1}$  en PHSA, y superan el valor máximo (0.1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) establecidos en las normativas vigentes de calidad de aguas para consumo humano (Real Decreto 140/2003).

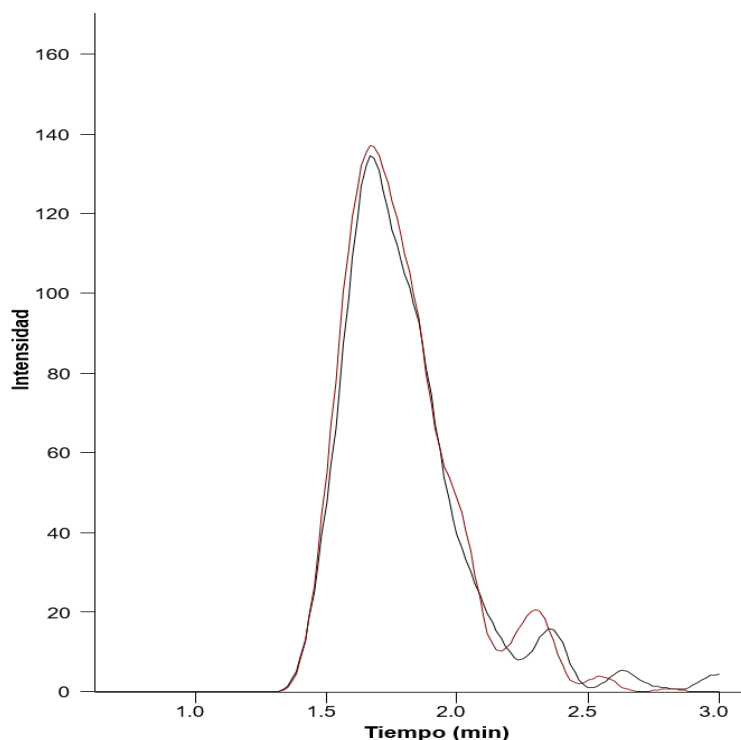
También se puede ver que los pantanos en los que más aparecen AMPA y ácido fosfórico, es decir, los más contaminados, son el Río Víboras, Marmolejo y Mengíbar. Esto puede ser debido a la intensificación de la agricultura en esas zonas, donde el mayor uso de plaguicidas y una mayor tasa de erosión hídrica del suelo, provocan una merma clara en la calidad de las aguas superficiales.

Existen estudios realizados en otras zonas como por ejemplo en los estuarios del mar Báltico (Skeff *et al.*, 2015), en los que las concentraciones encontradas de AMPA en todas las muestras son menores que en las obtenidas en este estudio, excepto en una que es superior, alcanzando los 4  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

En Argentina, se realizó otro estudio de glifosato y AMPA en una cuenca agrícola (Lupi *et al.*, 2015), en la que se muestran resultados de estos compuestos antes y después de la aplicación de plaguicidas,

notándose un gran diferencia entre los dos periodos de muestreo y siendo mayor tras la aplicación de éstos.

En la Figura 9, se muestra como ejemplo, un cromatograma del metabolito del glifosato AMPA que se detectó en la muestra del pantano marmolejo del tercer muestreo.



**Figura 9:** Cromatograma del metabolito AMPA detectado en la muestra de Marmolejo del tercer muestreo.

### 3.2. Análisis multiresiduo de pesticidas

#### 3.2.1. *Parámetros analíticos*

El límite de cuantificación (LOQ), es la menor concentración de analito que se puede determinar con la precisión requerida. Este límite fue estimado a partir de la señal-ruido del patrón de concentración más baja preparado para la recta de calibrado. La linealidad del método se evaluó a partir de los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) de las rectas de calibrado.

En la siguiente Tabla 7, se resumen los parámetros analíticos del método empleado para el estudio de niveles de concentración de pesticidas en las muestras de agua estudiadas.

**Tabla 7:** Parámetros analíticos del método LC-MS/MS para la determinación de pesticidas.

| COMPUESTO              | Concentración estudiada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | Linealidad ( $R^2$ ) | LOQ <sup>a</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |
|------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------|
| Methamidophos          | 0.001 - 100                                      | 0,9998               | 0.02                                      |
| Acephate               | 0.001 - 100                                      | 0,9998               | 0.18                                      |
| Omethoate              | 0.001 - 100                                      | 1.0                  | 0.01                                      |
| Carbendazim            | 0.001 - 100                                      | 1.0                  | 0.04                                      |
| Methomyl               | 0.001 - 100                                      | 0,9999               | 0.02                                      |
| Monocrotophos          | 0.001 - 100                                      | 0,9997               | 0.05                                      |
| Thiamethoxam           | 0.001 - 100                                      | 0,9919               | 1.11                                      |
| Trichlorfon            | 0.001 - 100                                      | 0,9998               | 0.56                                      |
| Quimerac               | 0.001 - 100                                      | 0,9999               | 1.09                                      |
| Gibberelic acid        | 0.001 - 100                                      | 0.9987               | 7.33                                      |
| Imidacloprid           | 0.001 - 100                                      | 0,9989               | 1.14                                      |
| Dimethoate             | 0.001 - 100                                      | 0,9991               | 0.06                                      |
| Acetamiprid            | 0.001 - 100                                      | 0,9973               | 0.03                                      |
| Thiacloprid            | 0.001 - 100                                      | 0.9996               | 0.95                                      |
| Pyrimethanil           | 0.001 - 100                                      | 1.0                  | 0.06                                      |
| Simazine               | 0.001 - 100                                      | 0,9999               | 0.72                                      |
| Dicamba                | 0.001 - 100                                      | 0.9981               | 10.00                                     |
| Terbutylazine-desethyl | 0.001 - 100                                      | 1.0                  | 0.38                                      |
| Fluoroxypyr            | 0.001 - 100                                      | 0.9993               | 7.01                                      |
| Thiophanate-methyl     | 0.001 - 100                                      | 0,9989               | 1.06                                      |
| Fenamiphos-sulfone     | 0.001 - 100                                      | 0,9999               | 0.01                                      |
| Malaoxon               | 0.001 - 100                                      | 0,9996               | 0.00                                      |
| Carbofuran             | 0.001 - 100                                      | 0,9974               | 0.01                                      |
| Fenthion-sulfoxide     | 0.001 - 100                                      | 0,9995               | 0.39                                      |
| Chlorotoluron          | 0.001 - 100                                      | 0,9979               | 0.03                                      |
| Atrazine               | 0.001 - 100                                      | 0,9999               | 0.38                                      |
| Carbaryl               | 0.001 - 100                                      | 0,9988               | 1.24                                      |
| Isoproturon            | 0.001 - 100                                      | 0,9952               | 3.49                                      |
| Metalaxyl              | 0.001 - 100                                      | 0,9965               | 0.03                                      |
| Diuron                 | 0.001 - 100                                      | 0,9997               | 5.30                                      |
| Norflurazon            | 0.001 - 100                                      | 0,9964               | 0.35                                      |
| Dimethomorph           | 0.001 - 100                                      | 1.0                  | 0.00                                      |
| Paclobutrazol          | 0.001 - 100                                      | 0,9999               | 0.06                                      |
| Spinosyn A             | 0.001 - 100                                      | 0,9985               | 0.47                                      |
| Dodine                 | 0.001 - 100                                      | 0,9960               | 0.46                                      |
| Terbutylazine          | 0.001 - 100                                      | 1.0                  | 0.29                                      |
| Spinosyn D             | 0.001 - 100                                      | 0,9903               | 2.69                                      |
| Methidathion na        | 0.001 - 100                                      | 0,9895               | 2.33                                      |
| Azinphos-methyl        | 0.001 - 100                                      | 1.0                  | 0.54                                      |
| Fenamiphos             | 0.001 - 100                                      | 0,9999               | 0.11                                      |
| Phosmet                | 0.001 - 100                                      | 0,9998               | 2.85                                      |
| Azoxystrobin           | 0.001 - 100                                      | 0,9989               | 0.07                                      |
| Fenhexamid             | 0.001 - 100                                      | 0,9960               | 0.65                                      |
| Tebuconazole           | 0.001 - 100                                      | 0,9999               | 0.94                                      |
| Tetraconazole          | 0.001 - 100                                      | 0,9997               | 0.29                                      |
| Penconazole            | 0.001 - 100                                      | 0,9997               | 0.01                                      |
| Buprofezin             | 0.001 - 100                                      | 1.0                  | 0.06                                      |
| Alachlor               | 0.001 - 100                                      | 1.0                  | 2.24                                      |
| Malathion              | 0.001 - 100                                      | 0,9986               | 0.28                                      |

|                      |             |        |       |
|----------------------|-------------|--------|-------|
| Rotenone             | 0.001 - 100 | 0,9990 | 2.00  |
| Chlorfenvinphos      | 0.001 - 100 | 0,9989 | 0.22  |
| Difenoconazole       | 0.001 - 100 | 0,9999 | 0.33  |
| Benalaxyl            | 0.001 - 100 | 0,9980 | 0.01  |
| Quinalphos           | 0.001 - 100 | 0,9915 | 0.03  |
| Carfentrazone-ethyl  | 0.001 - 100 | 0,9981 | 0.19  |
| Kresoxim-methyl      | 0.001 - 100 | 0,9875 | 0.37  |
| Pirimiphos methyl    | 0.001 - 100 | 0,9996 | 0.05  |
| Diazinon             | 0.001 - 100 | 0,9991 | 0.03  |
| Fenthion             | 0.001 - 100 | 0,9993 | 0.56  |
| Chlorpyrifos-methyl  | 0.001 - 100 | 0,9997 | 4.19  |
| Teflubenzuron        | 0.001 - 100 | 0,9999 | 5.00  |
| Amitraz              | 0.001 - 100 | 0,9964 | 37.17 |
| Diflufenican         | 0.001 - 100 | 0,9998 | 0.73  |
| Quizalofop-p-ethyl   | 0.001 - 100 | 0,9992 | 0.11  |
| Pyriproxifen         | 0.001 - 100 | 1.0    | 0.10  |
| Flufenoxuron neg     | 0.001 - 100 | 0,9922 | 0.04  |
| Chlorpyrifos         | 0.001 - 100 | 0,9992 | 2.94  |
| Ethion               | 0.001 - 100 | 0,9923 | 0.75  |
| Propargite sodio     | 0.001 - 100 | 0,9927 | 2.36  |
| AvermectinB1a amonio | 0.001 - 100 | 0,9999 | 2.15  |
| Ethofenprox          | 0.001 - 100 | 0,9893 | 0.20  |

<sup>a</sup> LOQ: límite de cuantificación (criterio S/N = 10).  
S/N: Criterio Señal/Ruido

### 3.2.2. Determinación de pesticidas en los pantanos de Jaén

En las siguientes Tablas 8a, 8b y 8c, se muestra la concentración en ppb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de los analitos detectados por el método con columna analítica C18, entre los que se encuentran los distintos pesticidas. Los guiones que se observan en las tablas significan que no se han detectado esos compuestos.

**Tabla 8a:** Determinación pesticidas en el muestreo 1 (expresado en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

| Muestra         | Dañador | Quebrajano | Rumblar | Yeguas | Guadalén | Fernandina | Víboras | Marmolejo | Mengíbar |
|-----------------|---------|------------|---------|--------|----------|------------|---------|-----------|----------|
| Methamidophos   | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | 0.06     |
| Acephate        | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Omethoate       | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Carbendazim     | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Methomyl        | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Monocrotophos   | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Thiamethoxam    | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Trichlorfon     | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Quimerac        | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Gibberelic acid | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Imidacloprid    | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Dimethoate      | -       | -          | -       | -      | -        | -          | 1.90    | 1.92      | -        |
| Acetamiprid     | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |

|                         |      |   |   |   |      |      |      |      |      |
|-------------------------|------|---|---|---|------|------|------|------|------|
| Thiacloprid             | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Dicamba                 | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Simazine                | -    | - | - | - | <LOQ | -    | <LOQ | <LOQ | <LOQ |
| Pyrimethanil            | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fluoroxypyr             | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Terbuthylazine-desethyl | -    | - | - | - | -    | 2.36 | -    | 2.21 | 2.45 |
| Thiophanate-methyl      | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Carbofuran              | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fenamiphos-sulfone      | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Malaoxon                | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Chlorotoluron           | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fenthion-sulfoxide      | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Atrazine                | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Carbaryl                | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Isoproturon             | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Metalaxyl               | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Diuron                  | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Norflurazon             | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Dimethomorph            | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Dodine                  | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Paclobutrazol           | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Spinosyn A              | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Therbuthylazine         | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Spinosyn D              | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Methidathion na         | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Azinphos-methyl         | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fenamiphos              | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Phosmet                 | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Azoxystrobin            | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fenhexamid              | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Tetraconazole           | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Tebuconazole            | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Buprofezin              | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Penconazole             | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Alachlor                | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Malathion               | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Rotenone                | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Kresoxim-methyl         | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Chlorfenvinphos         | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Difenoconazole          | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Pirimiphos methyl       | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Benalaxyl               | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Fenthion                | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Quinalphos              | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Carfentrazone-ethyl     | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Diazinon                | 1.81 | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Teflubenzuron           | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Chlorpyrifos-methyl     | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Diflufenican            | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Amitraz                 | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Quizalofop-p-ethyl      | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |
| Pyriproxifen            | -    | - | - | - | -    | -    | -    | -    | -    |

|                      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|----------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Flufenoxuron neg     | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chlorpyrifos         | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ethion               | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Propargite sodio     | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| AvermectinB1a amonio | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ethofenprox          | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

**Tabla 8b:** Determinación pesticidas en el muestreo 2 (expresado en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

| Muestra                 | Dañador | Quiebrajano | Rumblar | Yeguas | Guadalén | Fernandina | Víboras | Marmolejo | Mengibar |
|-------------------------|---------|-------------|---------|--------|----------|------------|---------|-----------|----------|
| Methamidophos           | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Acephate                | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Omethoate               | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Carbendazim             | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | 0.02      | -        |
| Methomyl                | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Monocrotophos           | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Thiamethoxam            | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Trichlorfon             | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Quimerac                | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Gibberelic acid         | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Imidacloprid            | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Dimethoate              | -       | -           | -       | -      | -        | -          | <LOQ    | <LOQ      | <LOQ     |
| Acetamiprid             | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Thiacloprid             | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Dicamba                 | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Simazine                | -       | -           | -       | -      | 0.02     | -          | 0.10    | 0.01      | 0.02     |
| Pyrimethanil            | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Fluoroxypyr             | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Terbuthylazine-desethyl | -       | -           | -       | -      | 0.05     | 0.09       | -       | -         | 0.07     |
| Thiophanate-methyl      | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Carbofuran              | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Fenamiphos-sulfone      | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Malaoxon                | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Chlorotoluron           | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Fenthion-sulfoxide      | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Atrazine                | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Carbaryl                | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Isoproturon             | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Metalaxyl               | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Diuron                  | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Norflurazon             | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Dimethomorph            | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Dodine                  | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Paclobutrazol           | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Spinosyn A              | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Therbuthylazine         | -       | -           | -       | -      | -        | 0.006      | -       | 0.01      | -        |
| Spinosyn D              | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Methidathion na         | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Azinphos-methyl         | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Fenamiphos              | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Phosmet                 | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Azoxystrobin            | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Fenhexamid              | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Tetraconazole           | -       | -           | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |

|                      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|----------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tebuconazole         | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Buprofezin           | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Penconazole          | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Alachlor             | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Malathion            | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Rotenone             | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Kresoxim-methyl      | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chlorfenvinphos      | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Difenoconazole       | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pirimiphos methyl    | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Benalaxyl            | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fenthion             | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Quinalphos           | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Carfentrazone-ethyl  | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Diazinon             | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Teflubenzuron        | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chlorpyrifos-methyl  | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Diflufenican         | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Amitraz              | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Quizalofop-p-ethyl   | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pyriproxifen         | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Flufenoxuron neg     | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chlorpyrifos         | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ethion               | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Propargite sodio     | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| AvermectinB1a amonio | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ethofenprox          | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

**Tabla 8c:** Determinación pesticidas en el muestreo 3 (expresado en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

| Muestra                 | Dañador | Quebrajano | Rumblar | Yeguas | Guadalén | Fernandina | Víboras | Marmolejo | Mengibar |
|-------------------------|---------|------------|---------|--------|----------|------------|---------|-----------|----------|
| Methamidophos           | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Acephate                | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Omethoate               | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | 0.18      | -        |
| Carbendazim             | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Methomyl                | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Monocrotophos           | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Thiamethoxam            | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Trichlorfon             | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Quimerac                | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Gibberelic acid         | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Imidacloprid            | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Dimethoate              | -       | -          | -       | -      | <LOQ     | -          | 0.38    | 0.14      | <LOQ     |
| Acetamiprid             | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Thiacloprid             | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Dicamba                 | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Simazine                | -       | -          | -       | -      | <LOQ     | -          | 0.13    | 0.05      | 0.003    |
| Pyrimethanil            | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Fluoroxypyr             | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Terbuthylazine-desethyl | -       | -          | -       | -      | -        | 0.09       | -       | -         | 0.04     |
| Thiophanate-methyl      | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Carbofuran              | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |
| Fenamiphos-sulfone      | -       | -          | -       | -      | -        | -          | -       | -         | -        |

|                      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|----------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Malaoxon             | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chlorotoluron        | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fenthion-sulfoxide   | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Atrazine             | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Carbaryl             | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Isoproturon          | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Metalaxyl            | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Diuron               | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Norflurazon          | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dimethomorph         | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dodine               | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Paclobutrazol        | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Spinosyn A           | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Therbuthylazine      | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Spinosyn D           | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Methidathion na      | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Azinphos-methyl      | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fenamiphos           | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Phosmet              | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Azoxystrobin         | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fenhexamid           | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Tetraconazole        | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Tebuconazole         | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Buprofezin           | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Penconazole          | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Alachlor             | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Malathion            | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Rotenone             | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Kresoxim-methyl      | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chlorfenvinphos      | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Difenoconazole       | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pirimiphos methyl    | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Benalaxyl            | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fenthion             | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Quinalphos           | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Carfentrazone-ethyl  | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Diazinon             | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Teflubenzuron        | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chlorpyrifos-methyl  | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Diflufenican         | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Amitraz              | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Quizalofop-p-ethyl   | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pyriproxifen         | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Flufenoxuron neg     | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Chlorpyrifos         | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ethion               | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Propargite sodio     | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| AvermectinB1a amonio | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ethofenprox          | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Según los resultados obtenidos y mostrados en las tablas anteriores, se han detectado algunos de los 71 plaguicidas estudiados, en los tres muestreos realizados. Los compuestos detectados con más frecuencia en los pantanos han sido simazina, dimetoato y terbutilazina-desetil (metabolito de la terbutilazina) que se han encontrado en los tres muestreos realizados y en distintos pantanos. El caso de la simazina es especialmente de interés, ya que el empleo de este herbicida fue prohibido hace más de 10 años, pero aun así se sigue detectando tanto en suelos como en aguas. La persistencia del mismo no es tan grande como para que se siga detectando.

Todas las concentraciones dadas en los resultados, están entre 0.001 y 2.4  $\mu\text{g L}^{-1}$ , superando algunos de los pesticidas el valor máximo (0.1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) establecido por el Real Decreto (Real Decreto 140/2003) de calidad de aguas para consumo humano.

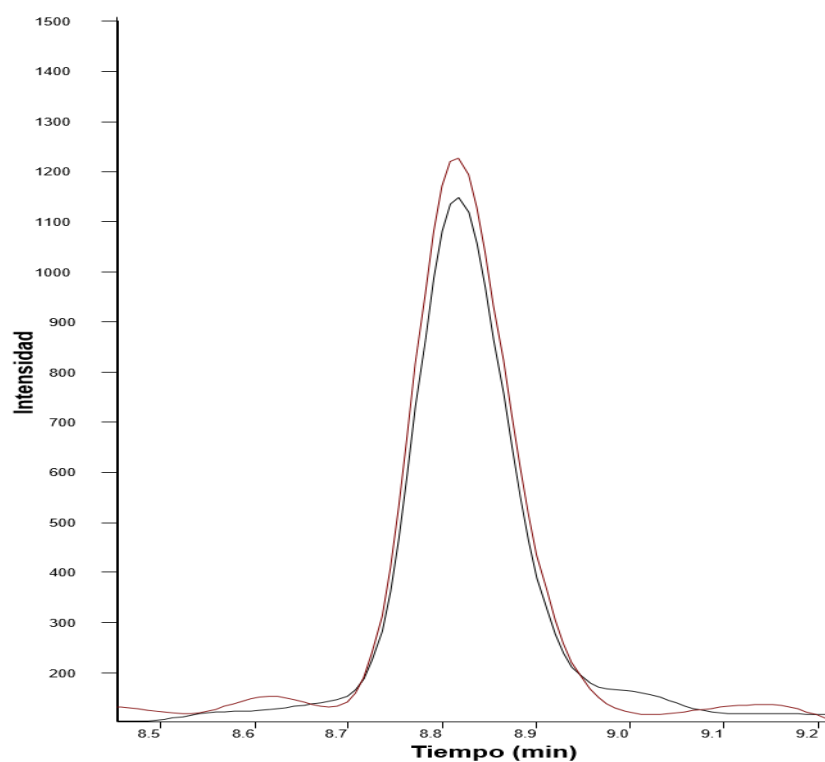
También se puede ver que los pantanos en los que aparecen más compuestos, es decir, los más contaminados, son el Víboras, Marmolejo y Mengíbar, seguidos de Guadalén, La Fernandina y Yeguas. Esto puede ser debido a la intensificación de la agricultura en esas zonas, que conlleva un mayor uso de plaguicidas y una mayor tasa de erosión hídrica debido a la escasa cubierta vegetal. En el caso de Marmolejo y Mengíbar, se puede deber a que es el Río Guadalquivir, que al atravesar toda la provincia de Jaén de Este a Oeste, va acumulando gran cantidad de contaminantes asociados a la enorme e insostenible tasa de erosión de los suelos de los cultivos del olivar, que se estima en más de 10 t ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup> en el 55% de la provincia (MMA, 2006).

Según el estudio realizado en las aguas del Río Guadalquivir para la detección de contaminantes (Robles-Molina *et al.*, 2014), se encontraron pesticidas como dimethoato o terbutilazina con concentraciones máximas entre 0.5 y 5.5  $\mu\text{g L}^{-1}$ , que al igual que en este trabajo excedían el valor del Real Decreto (Real Decreto 140/2003) de calidad de aguas para consumo humano.

En la cuenca del Río Ebro, el más caudaloso de España y uno de los más importantes de la Península, se llevó a cabo un estudio del agua (Ccanccapa *et al.*, 2016) tomando muestras en los años 2010 y 2011, en los que aparecen 50 pesticidas, algunos de los cuales en concentraciones muy

altas en las que son tóxicos para el ser humano, como ocurre con algunos de los medidos en este estudio.

En la Figura 10, se muestra como ejemplo, un cromatograma del compuesto simazina que se detectó en la muestra del pantano Víboras del segundo muestreo.



**Figura 10:** Cromatograma del compuesto simazina detectado en la muestra del pantano Víboras del segundo muestreo.

### 3.3. Recomendaciones

Como se ha podido observar en este estudio, la contaminación de nuestros pantanos habría que valorarla más a fondo, ya que de ahí proviene el agua que utilizamos diariamente en numerosos pueblos de la provincia de Jaén. Vivimos en una provincia en la que existe una agricultura intensiva para favorecer la producción año tras año de aceituna en nuestros olivares. El problema es, por tanto, agroambiental y de salud humana

La principal recomendación que se puede dar es la práctica de una agricultura más sostenible con el medio ambiente. El uso de plaguicidas, y sobre todo de herbicidas, es a priori la principal fuente de contaminación en las aguas superficiales de la provincia. Por otra parte, el arrastre de muchos compuestos contaminantes debido a la erosión del terreno, también se podría evitar o por lo menos reducir, dejando cubierta vegetal junto a los cultivos, reduciendo necesariamente el uso de herbicidas. Las cubiertas vegetales (Figura 11), junto con la incorporación de materia orgánica al suelo (compost de alperujo, por ejemplo), no solo mejoraría las propiedades de nuestros suelos de olivar, reduciendo las necesidades de fertilizantes y agua, sino que reduciría drásticamente las insostenibles tasas de erosión de los suelos. Como consecuencia de unas prácticas agronómicas más sostenibles, la calidad de las aguas superficiales y freáticas también se vería muy favorecida.



**Figura 11:** Olivar ecológico con cubierta vegetal sin empleo de herbicidas (Barranco del Atanor), foto: Dpto. de Geología, Ujaen.

#### **4. CONCLUSIONES**

Tras llevar a cabo el monitoreo de plaguicidas, la conclusión general que se puede extraer del presente trabajo es que se ha demostrado que la calidad del agua de los pantanos de la provincia de Jaén no es óptima para el consumo humano, ya que tras analizar contaminantes como pesticidas y glifosato y sus metabolitos mediante el método LC-MS/MS se incumplen en muchos de los casos el valor máximo estimado ( $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) por el Real Decreto 140/2003. De esta forma, se puede afirmar que los principales contaminantes que contribuyen en mayor medida a la contaminación de las aguas superficiales jienenses son los plaguicidas, principalmente herbicidas, empleados en el olivar, ya que este tipo de contaminantes son propios de la actividad agrícola que se realiza. Para evitar o reducir esta contaminación, la principal recomendación sería emplear un tipo de agricultura más sostenible con el medio ambiente, sin la utilización indiscriminada de numerosos plaguicidas.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N., Perry R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, Soil Pollution*, 60 (1991) 279-300.
- Baldi I., Filleul L., Mohammed-Brahim B., Fabrigoule C., Dartigues J.F., Schwall S., Drevet J.P., Salamon R., Brochard P. Neuropsychologic effects of long-term exposure to pesticides: results from the French Phytoneer study. *Environmental Health Perspectives*, 109 (2001) 839–844.
- Ballesteros-Gómez A., Rubio S., Pérez-Bendito D. Determination of priority carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater and surface water by coacervative extraction and liquid chromatography–fluorimetry. *Journal of Chromatography A*, 1203 (2008) 168–176.
- Belmonte-Vega A., Garrido-Frenich A., Martínez Vidal J.L., Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 538 (2005) 117-127.
- Benachour N., Sipahutar H., Moslemi S., Gasnier C., Travert C., Seralini G.E.. Time- and dose-dependent effects of roundup on human embryonic and placental cells. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 53 (2007) 126–133.
- Campo J., Masiá A., Blasco C., Picó Y. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *Journal of Hazardous Materials*, 263P (2013) 146– 157.
- Castro, J., Fernández-Ondoño, E., Rodríguez, C., Lallena, A.M., Sierra, M., Aguilar, J. Effects of different olive-grove management systems on the organic carbon and nitrogen content of the soil in Jaén (Spain). *Soil & Tillage Research*, 98 (2008) 56-67.
- Ccanccapa A., Masiá A., Navarro-Ortega A., Picó Y., Barceló D. Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. *Environmental Pollution*, 211 (2016) 414-424
- Creaser C., Purchase R. Food Contaminants: sources and surveillance. Royal Society of Chemistry. Cambridge, 1991

- FAO, 2006. World Reference Base for Soil Resources. A framework for international classification, correlation and communication. World Soil Resources Reports, 103. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.
- Garry V. F., Harkins M.E., Erickson L.L., Long-Simpson L.K., Holland S.E., Burroughs B.L. Birth defects, season of conception, and sex of children born to pesticide applicators living in the Red River Valley of Minnesota, USA. *Environmental Health Perspectives*, 110 (Suppl. 3) (2002) 441–449.
- Gómez J.A., Sobrinho T.A., Giráldez J.V., Fereres E. Soil management effects on runoff, erosion and soil properties in an olive grove of Southern Spain. *Soil & Tillage Research*, 102: (2009) 5-13.
- Gómez M.J., Herrera S., Solé D., García-Calvo E., Fernández-Alba A.R., Automatic Searching and Evaluation of Priority and Emerging Contaminants in Wastewater and River Water by Stir Bar Sorptive Extraction followed by Comprehensive Two-Dimensional Gas ChromatographyTime-of-Flight Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 83 (2011) 2638-2647.
- López-Serna R., Kasprzyk-Hordern B., Petrovic M., Barceló D. Multi-residue enantiomeric analysis of pharmaceuticals and their active metabolites in the Guadalquivir River basin (South Spain) by chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405 (2013) 5859-5873.
- López-Serna R., Petrović M., Barceló D., Occurrence and distribution of multi-class pharmaceuticals and their active metabolites and transformation products in the Ebro River basin (NE Spain), *Science of The Total Environment*, 440 (2012) 280-289.
- Lupi L., Miglioranza K., Aparicio V., Marino D. Bedmar F., Wunderlin D.A. Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina. *Science of the Total Environment*, 536 (2015) 687–694.

- Martín J., Camacho-Muñoz D., Santos J.L., Aparicio I., Alonso E. Monitoring of pharmaceutically active compounds on the Guadalquivir River basin (Spain): occurrence and risk assessment. *Journal of Environmental Monitoring*, 13 (2011) 2042-2049.
- Martínez Bueno M.J., Hernando M.D., Herrera S., Gómez M.J., Fernández-Alba A.R., Bustamante I., García-Calvo E. Pilot survey of chemical contaminants from industrial and human activities in river waters of Spain, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 90 (2010) 321-343.
- Martínez-Mena M., López J., Almagro M., Boix-Fayos C., Albaladejo J. Effect of water erosion and cultivation on the soil carbon stock in a semiarid area of South-East Spain. *Soil & Tillage Research*, 99 (2008) 119-129.
- Masiá A., Campo J., Vázquez-Roig P., Blasco C., Picó Y. Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). *Journal of Hazardous Materials*. 263P (2013) 95 – 104.
- MMA, 2006. *Inventario Nacional de Erosión de Suelos 2002-2012*. Comunidad Autónoma de Andalucía, Jaén. Ministerio de Medio Ambiente, Dirección General para la Biodiversidad. 213 p.
- Oliva A., Spira A., Multigner L. Contribution of environmental factors to the risk of male infertility. *Human Reproduction: Oxford Journals*, 16 (2001) 1768–1776.
- Ordóñez-Fernández R., Rodríguez-Lizana A., Espejo-Pérez A.J., González-Fernández P., Saavedra M.M. Soil and available phosphorus losses in ecological olive groves. *European Journal of Agronomy*, 27 (2007) 144-153.
- Richard S., Moslemi S., Sipahutar H., Benachour N., Seralini G., Differential effects of glyphosate and Roundup on human placental cells and aromatase. *Environmental Health Perspectives*, 113 (2005) 716–720.
- Robles-Molina J., Gilbert-López B., García-Reyes J.F., Molina-Díaz A. Gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry method for

- monitoring multiclass organic pollutants in Spanish sewage treatment plants effluents. *Talanta*, 111 (2013) 196-205.
- Robles-Molina J., Gilbert-López B., García-Reyes J.F., Molina-Díaz A. Comparative evaluation of liquid-Liquid extraction, solid-phase extraction and solid-phase microextraction for the gas chromatography-mass spectrometry determination of multi-class priority organic contaminants in wastewater. *Talanta*, 117 (2013) 382-391.
  - Robles-Molina, J. Desarrollo de metodologías analíticas mediante cromatografía/espectrometría de masas para el control de contaminantes orgánicos prioritarios y emergentes en aguas residuales y superficiales. (2014) Tesis Doctoral, Universidad de Jaén.
  - Robles-Molina, J., Gilbert-López, B., García-Reyes, J.F., Molina-Díaz, A. Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain. *Science of the Total Environment*, 479-480 (2014) 247-257.
  - Sánchez-Ortega A., Sampedro M.C., Unceta N., Goicolea M.A., Barrio R.J. Solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography using on-line diodearray and electrochemical detection for the determination of fenitrothion and its main metabolites in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1094 (2005) 70-76.
  - Skeff W., Neumann C., Schulz-Bull D.E. Glyphosate and AMPA in the estuaries of the Baltic Sea method optimization and field study. *Marine Pollution Bulletin*, 100 (2015) 577–585.
  - Vereecken H. Mobility and leaching of glyphosate: a review. *Pest Management Science*, 61(12) (2005) 1139–1151.
  - Yang H.H., Lee W.J., Chen S.J., Lai S.O. PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials*, 60 (1998) 159-174.
  - Zheng T., Zahm S.H., Cantor K.P., Weisenburger D.D., Zhang Y., Blair A. Agricultural exposure to carbamate pesticides and risk of non-Hodgkin lymphoma. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 43 (2001) 641–649.
  -

## 5.2. Bibliografía páginas web

1. <http://ruja.ujaen.es/bitstream/10953/647/1/9788484398813.pdf>
2. [http://nuevaculturadelagua.es/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf\\_contaminacion.pdf](http://nuevaculturadelagua.es/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf_contaminacion.pdf)
3. European Commission flash eurobarometer 344. Attitudes of Europeans towards waterRelated issues. March 2012. [http://ec.europa.eu/public\\_opinion/archives/flash\\_arch\\_344\\_330\\_en.htm](http://ec.europa.eu/public_opinion/archives/flash_arch_344_330_en.htm)
4. Environmental Protection Agency, <http://water.epa.gov/scitech/cec/> Water: Contaminants of emerging concern (CEC). Último acceso en Octubre de 2013.
5. <https://es.wikipedia.org/wiki/Glifosato>
6. [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs69.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs69.html)
7. Spanish Agency for Olive Oil database, 2015. Available at <http://www.mapya.es/aao/default.htm>
8. <http://blog.fundacionmontemadrid.es/medio-ambiente/la-imagen-de-la-semana-contra-la-desertificacion-y-la-sequia/>
9. [http://www.ias.csic.es/sostenibilidad\\_olivar/foto\\_erosion.htm](http://www.ias.csic.es/sostenibilidad_olivar/foto_erosion.htm)
10. <https://www.google.es/maps/place/Ja%C3%A9n/@37.9553996,-3.9219625,9z/data=!3m1!4b1!4m5!3m4!1s0xd6ef5befabda4c5:0x303d278a575caa0!8m2!3d37.7795594!4d-3.7849716?hl=es>
11. [http://www.andalucia-web.net/clima\\_jaen.htm](http://www.andalucia-web.net/clima_jaen.htm)
12. [https://es.wikipedia.org/wiki/Provincia\\_de\\_Ja%C3%A9n\\_\(Espa%C3%B1a\)](https://es.wikipedia.org/wiki/Provincia_de_Ja%C3%A9n_(Espa%C3%B1a))
13. <http://www.juntadeandalucia.es/institutodeestadisticaycartografia/iea/consultasActividad.jsp?CodOper=104&sub=38139>
14. <http://www.juntadeandalucia.es/organismos/agriculturapescayderosarrollorural.html>
15. [http://www.agenda21jaen.com/export/sites/default/galerias/galeriaDescargas/agenda21/Aplicaciones/documentacion/Diagnosis-provincial/5.\\_Suelo.pdf](http://www.agenda21jaen.com/export/sites/default/galerias/galeriaDescargas/agenda21/Aplicaciones/documentacion/Diagnosis-provincial/5._Suelo.pdf)
16. <https://www.youtube.com/watch?v=2ETA7Y6dDuQ>

### **5.3. Directivas y normativas**

- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de Octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- Decisión número 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de Noviembre de 2001 por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la directiva 2000/60/CE.
- Directiva 2013/39/EU del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de Agosto de 2013 por la que se modifican las directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE referentes a las sustancias prioritarias en el marco de la política de agua.
- Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.