

# Investigación sobre la tendencia de compuestos plaguicidas y de nitratos en el río Serpis

Miguel Parra-López<sup>a,\*</sup>, Francisco Martínez-Capel<sup>a</sup>, Daniele Tonina<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institut d'Investigació per a la Gestió Integrada de Zones Costaneres (IGIC). Universitat Politècnica de València, Paranimf 1, 46730 Grau de Gandia, Valencia, España

<sup>b</sup>Center for Ecohydraulics Research, University of Idaho, Boise, Idaho, USA

Otoño de 2020

---

## Resumen

El uso de plaguicidas y fertilizantes en agricultura, unido al desarrollo de las técnicas agrícolas, han conseguido incrementar notablemente la producción y la rentabilidad de la agricultura a nivel mundial en las últimas décadas. Sin embargo, la mayoría de estos compuestos químicos no son inocuos y tienen una repercusión sobre la salud humana y la calidad ambiental de los recursos hídricos. Actualmente, la gran variedad que existe de estos compuestos en el mercado y su facilidad para llegar a las masas de agua, tanto superficiales como subterráneas, complica la detección de su presencia, abundancia y consecuente impacto en los ecosistemas. La presente investigación ha tenido como objetivo conocer la distribución espacial y temporal de los plaguicidas y nitratos en el agua y su bioacumulación en la fauna piscícola del río Serpis, en la comarca de la Safor (Valencia) y durante el primer semestre de 2020. Para ello, se realizaron varias campañas con toma de medidas *in situ* y se recogieron muestras de agua en varios puntos entre los municipios de Villalonga y Gandia, partiendo de la hipótesis inicial de que tanto plaguicidas como nitratos procederían de los cultivos de cítricos que bordean los márgenes del río, llegando al mismo por infiltración en el suelo o directamente al agua mediante pulverización. Los análisis revelaron una tendencia creciente en la concentración de nitratos en el agua del río a medida que éste avanza hacia la desembocadura, aunque dichos valores estuvieron por debajo de los límites legales permitidos. En cuanto al análisis de plaguicidas en agua, se detectaron diurón, simazina y terbutilazina, pero muy por debajo de los niveles a los que estos compuestos pueden ser tóxicos para la fauna. Cabe destacar la detección de mercurio en los peces analizados en todos los puntos de muestreo, aunque su concentración se mantuvo bajo el umbral legal máximo permitido para dicho compuesto. Si bien las concentraciones de nitratos han resultado aceptables, la elevada proliferación de algas en el río en ciertas épocas del año sugiere que nitratos y temperatura juegan un papel importante en dichas concentraciones, y que una parte importante de los nitratos no se detectan en el agua porque son asimilados por las algas para su desarrollo. Sería recomendable ampliar estos estudios para analizar la concentración de plaguicidas y nitratos en un marco espaciotemporal más amplio, así como fomentar la puesta en marcha de medidas basadas en la naturaleza, que reduzcan la llegada de estos compuestos al río Serpis y a sus ecosistemas asociados.

*Palabras clave:* río Serpis, plaguicidas, nitratos, peces, calidad del agua, citricultura.

---

## Índice

1	Introducción.....	1
2	Zona de estudio.....	2
3	Metodología.....	6
4	Resultados y discusión.....	9
5	Conclusiones.....	16
6	Agradecimientos.....	17
7	Bibliografía.....	17

---

\*Correspondencia a: [miguelparra97@gmail.com](mailto:miguelparra97@gmail.com)

Todas las tablas y figuras son de elaboración propia a partir de los resultados de la presente investigación.

## 1 Introducción

En el año 2000 la Unión Europea aprobó la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE para establecer un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de las aguas superficiales continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas. Se espera que dicho marco, entre otros objetivos, contribuya a garantizar un suministro suficiente de agua superficial o subterránea en buen estado, reducir de forma significativa la contaminación de éstas, y proteger las aguas tanto territoriales como marinas.

Uno de los principales factores de riesgo que afecta tanto a las aguas subterráneas como a las superficiales es el uso de plaguicidas en los cultivos. La gran variedad de estos compuestos en el mercado y su facilidad para llegar a las masas de agua dificulta detectar su presencia y su impacto real en los ecosistemas (Fonseca et al., 2019).

Por otra parte, la principal fuente de nitratos hacia las aguas, tanto superficiales como subterráneas, procede de su uso en el sector agrícola debido a la práctica de la fertilización. Los diferentes tipos de fertilizantes pueden producir problemas de contaminación difusa, al alcanzar elevadas concentraciones que afecten tanto a la salud humana como a las distintas especies que habitan ríos o lagos, dañando de esta manera la calidad ambiental de dichos recursos hídricos tan importantes para la biodiversidad. La Directiva Europea 91/676/CEE, encargada de regular la contaminación por nitratos, fija en 50 mg/L de nitratos el límite en el cual el agua presenta problemas de contaminación (Arauzo et al., 2006).

La evolución de los plaguicidas y fertilizantes ha ido de la mano del cambio producido en las técnicas de cultivo tradicionales, hasta llegar a las actuales prácticas agrícolas. Desde mediados de los años 60, y gracias a estos productos y técnicas, se ha conseguido incrementar notablemente la producción y la rentabilidad de la agricultura a nivel mundial. Ahora bien, estas prácticas también han tenido una repercusión ambiental, poniendo en peligro la calidad del agua tanto para los ecosistemas como para el propio ser humano (Pascual-Aguilar et al., 2017).

Los tramos medios y bajos, así como la desembocadura de los ríos suelen ser las zonas con mayor presencia de plaguicidas y nitratos. Este hecho está muy relacionado con las prácticas agrícolas y las lluvias que arrastran estos compuestos por lixiviación, filtración y escorrentía desde la superficie del terreno tratada con estos

compuestos químicos hasta las aguas del río, que puede transportarlos largas distancias hasta llegar al mar. Por otra parte, las zonas más abruptas de los ríos suelen ser de difícil acceso, y por ello cuentan con una presencia mucho menor de plaguicidas, debido a la menor presión del hombre y sus cultivos sobre dichas masas de agua. También es crucial la hidrología en el estudio de la dinámica de los plaguicidas en las aguas fluviales, ya que cuanto mayor es el caudal, mayor dilución se produce de los plaguicidas y por tanto, se detectan menores concentraciones de estos compuestos (Ccanccapa et al., 2016).

Uno de los objetivos prioritarios de las políticas agrícolas debería ser el desarrollo de estrategias que minimicen el impacto de los plaguicidas y fertilizantes, mediante una mejor formación e información sobre su correcto uso. Unas prácticas agrícolas más sostenibles, como por ejemplo el control estricto de las concentraciones aplicadas de plaguicidas, conllevan un menor impacto económico y ambiental, contribuyendo a la preservación de los ecosistemas acuáticos y de su entorno (Pascual-Aguilar et al., 2017).

Otro conjunto de medidas corresponde a la mejora de la resiliencia del ecosistema fluvial, es decir, aumentar su capacidad de autodepuración natural (que incluye las comunidades de microorganismos asociadas), reducir el acceso de químicos al agua mediante la modificación de la escorrentía superficial, y también su protección mediante la recuperación de las franjas de vegetación riparia, que aportan además otros múltiples servicios ecosistémicos (Garófano-Gómez, 2019). En el caso concreto del río Serpis, estas franjas de vegetación de ribera han sido destruidas, degradadas o sustituidas por otras formaciones de menor valor e interés, como los cañaverales mono-específicos de *Arundo donax* (Colmena-Flores et al., 2017).

La presente investigación se enmarca en la línea de investigación sobre el efecto de las actividades agropecuarias en los recursos hídricos y el medioambiente, del Programa de Investigación Medio Ambiental IRPF 2020 de la Confederación de Centros de Desarrollo Rural (COCEDER) y pretende dar continuidad a los estudios previos sobre el ecosistema fluvial del río Serpis. En concreto, el objetivo de la presente investigación fue conocer la distribución espacial y temporal de los plaguicidas y nitratos en las aguas del río Serpis a su paso por la comarca de la Safor, así como la concentración de plaguicidas en la fauna piscícola, durante el primer semestre del año 2020.

## 2 Zona de estudio

El río Serpis tiene un recorrido aproximado de 74.5 km en dirección SW-NE entre las provincias de Alicante y Valencia, se trata por tanto de un río autóctono de la Comunidad Valenciana. Su cuenca tiene una superficie total de 752.8 km<sup>2</sup>, se enmarca en la Demarcación Hidrográfica del Júcar y dentro de la zona de influencia del clima mediterráneo costero (Pérez, 1994), con una temperatura media anual de 16.3 °C y una precipitación media anual de 630 mm (Viñals et al., 2001).

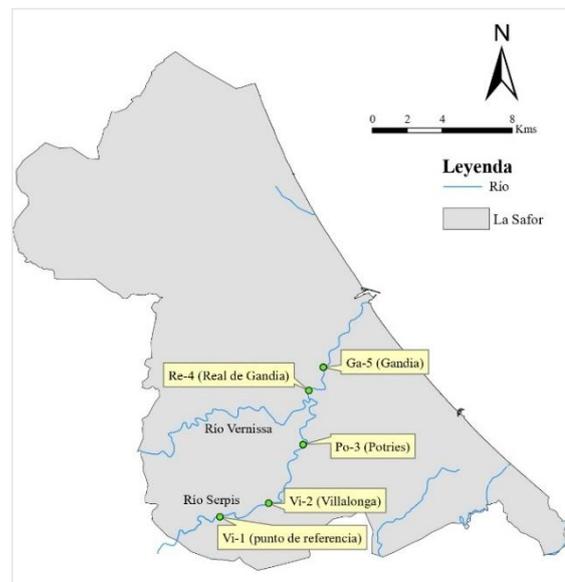
El curso fluvial del Serpis pertenece al ecotipo número 9, asignado a los ríos mineralizados de baja montaña mediterránea (Toro et al., 2009). Su nacimiento se localiza en las faldas de La Carrasqueta en Alcoy, gracias a la confluencia de los barrancos de Polop y Troncal. En su trayecto por las comarcas de l'Alcoià y el Comtat (Alicante) se le unen los ríos Bartsell, Molinar, Agres y otros barrancos que le dan entidad como río permanente hasta llegar al embalse de Beniarrés. Éste cuenta con una altura de 53 m y una lámina de agua de 2.6 km<sup>2</sup>. Su función principal es la laminación de avenidas y la gestión del agua para riego.

Varios kilómetros bajo el embalse, el río discurre por la plana de Lorcha y entra en el paraje denominado Barranc o Estret de l'Infern, que pasa a denominarse Racó del Duc al entrar en el T.M. de Villalonga (comarca de la Safor, provincia de Valencia). Dado lo agreste del paisaje, su caudal se ve favorecido por la aportación de numerosas fuentes, como son las de Serguera, Pagua, Botero y la Reprimala. Durante el recorrido del río en el Racó del Duc, el caudal medio estimado es de 2.4 m<sup>3</sup>/s (estación de aforo EA8071, en Villalonga). A la salida de dicho municipio, se encuentra la segunda gran infraestructura hidráulica en cuanto a regulación de caudales. Se trata del azud d'en Carròs, que regula el sistema de riego de Canales Bajos del Serpis. Finalmente, el río divaga por la Plana de Gandia-Denia y desemboca en el mar Mediterráneo cerca del puerto de Gandia.

El régimen hidrológico del Serpis es muy variable debido a las características pluviométricas típicas del clima mediterráneo. Por regla general, presenta un máximo de caudal en enero y un mínimo en agosto (Garófano-Gómez et al., 2011). Cabe destacar las fuertes avenidas que pueden suceder en la estación otoñal debido a los característicos episodios de lluvias torrenciales (DANA o "gota fría"). Estos episodios pueden llegar a ser tan fuertes que modifican

completamente la morfología del río. Así ha ocurrido, por ejemplo, en las crecidas acaecidas durante el temporal Gloria en enero de 2020. Los cambios morfológicos y del hábitat, así como la destrucción y arrastre de cañas, han sido muy destacables, habiéndose calculado un considerable aumento de la calidad del hábitat para especies piscícolas nativas en comparación a la situación previa a la crecida (Aramburú-Paucar, 2020).

La zona de estudio considerada en esta investigación está localizada en el tramo bajo del río Serpis a su paso por la comarca de la Safor (Figura 1). En concreto, se han definido cinco puntos de estudio, que se encuentran repartidos entre los municipios (de arriba hacia abajo) de Villalonga, Potries y Ador, Real de Gandia y Gandia (Tabla 1). El primer punto de estudio (Vi-1) se localiza en el Racó del Duc, junto a la antigua Fábrica del Cèntim situada en la Vía Verde del Serpis. Se seleccionó este punto como punto de referencia, ya que se trata de una zona poco antropizada y, por tanto, separada de las zonas de cultivo cítrica donde podría registrarse cierta contaminación en ambos márgenes del río. A partir de este punto, se definen cuatro puntos más de estudio que abarcan un total de 20.53 km del curso fluvial, pasando por las proximidades del azud d'en Carròs (Vi-2), el paraje de "la platja de Potries" (Po-3) y la desembocadura del barranco de la Murta en el Real de Gandia (Re-4), hasta llegar al punto final de la zona de estudio, localizado en el municipio de Gandia (Ga-5).



**Figura 1.** Localización de los cinco puntos de estudio analizados en el tramo bajo del río Serpis a su paso por la comarca de la Safor (Valencia).

**Tabla 1.** Coordenadas de los puntos de muestreo y su localización dentro de los distintos municipios (T.M.).

Punto	Coordenadas X-Y	Descripción
Vi-1	38.881648 - 0.254157	Punto de referencia en la Fábrica del Cèntim, T.M. de Villalonga
Vi-2	38.887983 - 0.221876	T.M. de Villalonga a 2.88 km aguas arriba del azud d'en Carròs
Po-3	38.917773 - 0.197976	Paraje "Platja de Potries", T.M. de Potries
Re-4	38.945657 - 0.193030	Desembocadura del barranco de la Murta en el T.M. del Real de Gandia
Ga-5	38.957448 - 0.183028	Entrada al T.M. de Gandia

### 2.1 Riberas del Serpis

En cuanto a la vegetación de ribera de la zona de estudio, cabe destacar que desde la Fábrica del Cèntim (Vi-1) hasta la Reprimala (Villalonga) los márgenes son relativamente inaccesibles y la conexión con la vegetación forestal es casi total, hecho que ha propiciado la buena conservación de sus formaciones de ribera (Garófano-Gómez et al., 2011). La vegetación está constituida por saucedas mixtas de *Salix eleagnos* y *Salix atrocinerea*, con fragmentos de alamedas (*Vinco-Populetum albae*). Son abundantes también los adelfares (*Rubus-Nerietum oleandri*) y zarzales densos (*Rubus-Crataegetum*). Sin embargo, a partir de la Reprimala, los márgenes son más accesibles y aumenta la presencia de cañaverales (*Arundini-Convolvuletum sepium*), constituidos en su mayoría por la especie invasora *Arundo donax*, y zarzales de *Rubus ulmifolius*, con algún parche aislado de olmeda (Aguilella et al., 2005, Garófano-Gómez et al., 2009). Estas últimas formaciones, menos diversas y menos funcionales, estarían favorecidas por el impacto hidromorfológico generado tanto por la ocupación de las riberas para los usos agrícolas, como por la intensa regulación de los caudales en el tramo bajo (Garófano-Gómez, 2019).

Las riberas y la llanura de inundación del resto del tramo bajo, es decir, desde Potries a Gandia, se encuentran ocupadas por cultivos de críticos, naranja en su mayoría. Además, se puede encontrar en los márgenes del río, o muy cercanos a ellos, industrias químicas, hortofrutícolas y asentamientos urbanos.

### 2.2 Ictiofauna del Serpis

La ictiofauna del Serpis está compuesta principalmente por especies del género *Luciobarbus*, *Squalius*, *Anguilla* y *Cobitis*. Cabe destacar la presencia de una especie endémica de la Demarcación Hidrográfica del Júcar, el cachuelo valenciano (*Squalius valentinus*). Otras especies nativas son el barbo mediterráneo (*Luciobarbus guiraonis*) y la colmilleja o raboseta (*Cobitis calderoni*). Además, este tramo del río Serpis cuenta con una especie migratoria muy importante como es la anguila (*Anguilla anguilla*), catalogada en peligro crítico de extinción por la UICN, y que ha disminuido de forma muy notable en las últimas décadas. Entre las posibles causas de su disminución estarían la contaminación del tramo final, la degradación de sus hábitats y la presencia de presas y otros obstáculos, que obstaculizan o impiden su paso hacia el mar para realizar su migración reproductiva al Mar de los Sargazos.

En la zona de estudio también se han detectado diversas especies exóticas de peces que se han introducido a lo largo de los años, y que en algún caso resultan ser más competitivas que ciertas especies autóctonas que han acabado siendo desplazadas. En el tramo bajo del Serpis abundan la carpa (*Cyprinus carpio*), el carpín (*Carassius auratus*), la perca sol (*Lepomis gibbosus*), el alburno (*Alburnus alburnus*) y la perca americana (*Micropterus salmoides*).

### 2.3 Hidrología y gestión de los caudales

Los IHA (Índices de Alteración Hidrológica) se utilizan para realizar comparativas entre el régimen de caudales que había antes de la construcción de una presa, en régimen natural, y el régimen actual una vez regulado. Esta comparativa se basa en un total de 23 parámetros hidrológicos (Richter et al., 1997), que caracterizan el régimen hidrológico en varios aspectos: la magnitud de las condiciones hidrológicas mensuales, la magnitud y duración de las condiciones hidrológicas extremas anuales, el momento de las condiciones hidrológicas extremas, la frecuencia y duración de los pulsos altos y bajos, y la tasa y frecuencia de los cambios de las condiciones hidrológicas.

En esta investigación se ha considerado conveniente centrarse en la comparativa de las medias mensuales. Con respecto al régimen regulado (después de la construcción de la presa de Beniarrés, en 1958), se dispone de datos de la Confederación Hidrográfica del Júcar en la estación de aforo EA8071 (octubre de 1998 -

septiembre de 2017), revisados por el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX). Dicha estación de aforo se localiza en el paso de la fábrica de luz de l'Estret o Barranc de l'Infern (Villalonga).

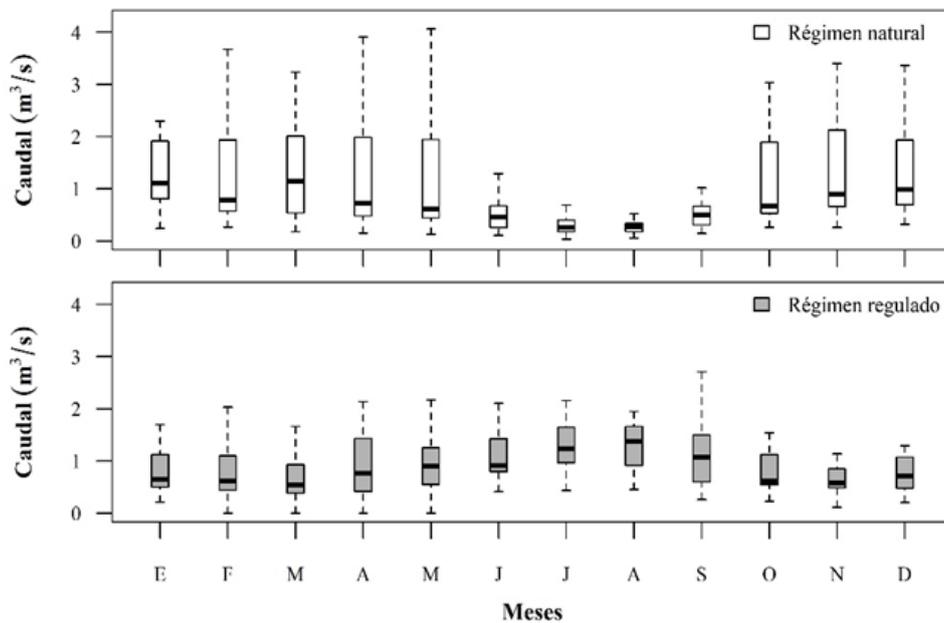
Con respecto al régimen natural, se requieren datos de los años 50, previos a la construcción de la presa. Los datos disponibles de aquella época son escasos y de baja fiabilidad, según las consultas realizadas a expertos en hidrología e hidrometría. No obstante, se cuenta con la serie de caudales simulados del modelo hidrológico PATRICAL, en régimen natural, que son datos oficiales que utiliza la CHJ (1971-2007); los datos de dicho modelo se tomaron aguas abajo de la confluencia de la cuenca vertiente del río Serpis en Beniarrés con la subcuenca del Barranc de l'Encantada.

Así pues, los regímenes de caudales previo y posterior a la construcción del embalse de Beniarrés han sido comparados mediante una figura de caja y bigotes (**Figura 2**). Como muestran los datos, incluso las medianas mensuales más bajas eran mayores que cero en régimen natural. Otros estudios hidrológicos también han indicado que el Serpis era un río permanente y no temporal, con caudal todo el año incluido en verano, al menos

hasta los últimos años de la década de los 70 y algunos años después.

Como ocurre en otros ríos regulados por presas cuyo objetivo principal es el regadío, se observa que se suele retener caudales en los meses de más lluvias, en otoño (octubre y noviembre) y primavera, que son los que muestran un descenso más acusado con respecto a la situación natural. Y a la inversa, los caudales en verano aumentan para transportar agua por el río hasta las tomas destinadas a regadío, con un aumento claro de la mediana entre junio y septiembre.

A continuación, para complementar estos datos de análisis mensual, se muestran los parámetros hidrológicos IHA (**Tabla 2**), que pueden servir para conocer las condiciones hidrológicas medias en la actualidad, según la serie indicada, entre 1998 y 2017. Se constata el régimen invertido que presenta el río como consecuencia de la gestión del caudal para riego, con valores que se duplican en verano en relación con los registrados en primavera o en otoño. El río no llega a quedar seco en el Barranc de l'Infern por el aporte de fuentes, pero los caudales mínimos pueden ser muy bajos en épocas especialmente secas, rondando los 0.3 m<sup>3</sup>/s.



**Figura 2.** Distribución de caudales mensuales en el río Serpis, en régimen natural (modelo hidrológico PATRICAL) en el gráfico superior, *versus* en régimen regulado en el gráfico inferior, según datos de la estación de aforo EA8071 (1998-2017) de Villalonga (Valencia). No se muestran valores atípicos ni extremos.

**Tabla 2.** Parámetros hidrológicos IHA de Richter et al. (1997) que caracterizan el régimen hidrológico en distintos aspectos (periodo 1998-2017, estación de aforo EA8071).

Grupo de parámetros IHA	Parámetros hidrológicos	Resultado	
		Medianas	Coef. de disp.
1. Magnitud de las condiciones hidrológicas mensuales (valor de la media o la mediana para cada mes del calendario)	Octubre	0.619	0.948
	Noviembre	0.578	0.668
	Diciembre	0.710	1.065
	Enero	0.645	1.451
	Febrero	0.617	1.250
	Marzo	0.547	1.161
	Abril	0.762	1.445
	Mayo	0.901	0.970
	Junio	0.912	0.730
	Julio	1.236	0.606
2. Magnitud y duración de las condiciones hidrológicas extremas anuales	Agosto	1.368	0.610
	Septiembre	1.070	0.964
	Mínimos anuales, media de 1 día	0.294	1.048
	Mínimos anuales, medias de 3 días	0.303	1.218
	Mínimos anuales, medias de 7 días	0.325	1.167
	Mínimos anuales, medias de 30 días	0.448	0.924
	Mínimos anuales, medias de 90 días	0.658	0.898
	Máximos anuales, media de 1 día	9.892	2.425
	Máximos anuales, medias de 3 días	7.723	2.780
	Máximos anuales, medias de 7 días	4.919	3.391
	Máximos anuales, medias de 30 días	2.235	2.620
Máximos anuales, medias de 90 días	1.730	1.522	
Cantidad de días con caudal cero	0	0	
Índice de flujo de base: caudal mínimo de 7 días/caudal medio anual	0.319	0.683	
3. Momento de las condiciones hidrológicas extremas anuales	Fecha juliana de cada máximo anual de 1 día	315	0.429
	Fecha juliana de cada mínimo anual de 1 día	47	0.358
4. Frecuencia y duración de los pulsos altos y bajos	Cantidad de pulsos bajos en cada año hidrológico	3	2.333
	Media o mediana de la duración de los pulsos bajos (días)	5	1.700
	Cantidad de pulsos altos en cada año hidrológico	4	1.750
	Media o mediana de la duración de los pulsos altos (días)	5	2.300
5. Tasa y frecuencia de los cambios de las condiciones hidrológicas	Tasas de ascenso: Media o mediana de todas las diferencias positivas entre valores diarios consecutivos	0.021	1.073
	Tasas de descenso: Media o mediana de todas las diferencias negativas entre valores diarios consecutivos	-0.027	-0.704
	Cantidad de inversiones hidrológicas	130	0.215

Se ha creído conveniente explicar aquí brevemente las entidades o comités implicados en la gestión de la presa; es decir, el régimen de sueltas (desembalses), cierre de la compuerta de la presa, etc. La gestión de las presas de las distintas Confederaciones españolas se lleva a cabo por dos órganos colegiados. El primero de estos órganos es la Junta de Explotación de dicha Confederación Hidrográfica, que se encarga de coordinar, respetando los derechos derivados de las correspondientes concesiones y autorizaciones, la explotación de las obras hidráulicas y de los recursos de agua de los conjuntos de ríos, río, tramo de río o unidad hidrogeológica cuyos aprovechamientos estén interrelacionados.

El segundo de los órganos colegiados es la Comisión de Desembalse, que se encarga de deliberar y formular propuestas al presidente del organismo de cuenca sobre el régimen adecuado de llenado y vaciado de los embalses y acuíferos de la cuenca, atendidos los derechos concesionales de los distintos usuarios. Esta Comisión se compone de los siguientes miembros:

- Presidente/a de la Confederación Hidrográfica del Júcar
- Comisario/a de Aguas de la Confederación
- Director/a técnico/a de la Confederación
- Representante del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación
- Representante del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo
- Red eléctrica de España S.A.
- Comunidad de regantes Riegos del río Alcoy y Vernissa
- Comunidad de regantes Canales Altos del río Serpis
- Barbo energías renovables S.A.U.
- Jefe/a de área de explotación de la Confederación Hidrográfica, que actúa de secretario/a
- Jefe/a del servicio de explotación de la Confederación Hidrográfica.

Dicha Comisión de Desembalse se reúne con cierta periodicidad, y las actas de dichas reuniones deben ser públicas, estando algunas de ellas disponibles en la página web de la Confederación ([www.chj.es](http://www.chj.es)). Adicionalmente, la presa tiene unas reglas de explotación, que regulan cómo deben gestionarse sus niveles, apertura o cierre de compuertas o sueltas de caudal, de acuerdo con distintos criterios.

Desde el punto de vista del cumplimiento de la Directiva Marco del Agua, y la Ley de Aguas, cabe destacar que aunque la ley exige conseguir el buen

estado o el buen potencial ecológico de las masas de agua (por ejemplo, masas tipo río), y el caudal del río es un factor determinante para la vida acuática y su estado, no existe en ninguno de estos dos órganos colegiados ningún representante fuera de la administración que represente intereses no privativos (públicos), ni tampoco que defienda los intereses ambientales o de la sociedad en general frente a dichos intereses privados.

### 3 Metodología

#### 3.1 Análisis de los nitratos en agua

Para estudiar la presencia de nitratos en las aguas del río Serpis se recogieron muestras de agua en cada uno de los puntos de estudio, descritos en la **Tabla 1**; Error! No se encuentra el origen de la referencia.. Para ello se emplearon botes de plástico numerados con los correspondientes códigos para cada uno de los puntos. El modo de recogida de las muestras de agua consistió en introducir el bote tapado con la boca apuntando en la dirección que sigue el flujo del agua hacia el mar, destaparlo en el agua y una vez lleno volverlo a tapar. Se debe realizar de esta manera para evitar que las partículas en suspensión se introduzcan dentro del recipiente y puedan dar lugar a posibles errores. Una vez recogidas las muestras, se conservaron en frío en una nevera portátil hasta la llegada al Campus de Gandia de la UPV, donde fueron conservadas en congeladores hasta la realización de su análisis.

Para el análisis de nitratos en laboratorio se empleó un kit de medición específico capaz de detectar concentraciones inferiores a 25 mg/L. Varias horas antes del análisis, las muestras se extrajeron del congelador, ya que las muestras de agua deben encontrarse a una temperatura comprendida entre 5 y 25 °C.

Los pasos seguidos para el análisis de los nitratos mediante el uso del kit fueron los siguientes:

1. Etiquetar correctamente los viales con un código que hiciera referencia al punto de recogida del vial más el mes en el que se recogió la muestra. Por ejemplo, para el punto en Gandia recogido el 17/02/2020 se etiquetó como Ga-5 02.
2. Llenar un vaso de precipitado con el reactivo 1. Se pipeteó desde el vaso de precipitado para no contaminar el resto del reactivo.

3. Pipetear 4 mL de reactivo 1 en cada uno de los viales. Se usaron un total de 10 viales ya que para cada uno de los puntos se hizo un análisis por duplicado además de un blanco.
4. Añadir 0.5 mL de la muestra de agua de cada punto de muestreo a los viales. Para el vial que fue usado de blanco se añadieron 0.5 mL de agua destilada.
5. Verter en un vaso de precipitado el reactivo 2 desde el cual se pipetearon 0.5 mL de este compuesto a cada uno de los viales.
6. Cerrar los viales, agitar vigorosamente y dejar reposar 10 min.
7. Una vez transcurridos los 10 min, introducir las muestras de los viales con cuidado en cubetas de 10 mm, y analizarlas en un espectrofotómetro Spectroquant del Campus de Gandia a un  $\lambda = 340$  nm.

### 3.2 Tendencia espacio-temporal de los nitratos en agua

Para analizar la variación de la concentración de los nitratos a lo largo de la zona de estudio se tomó una solución analítica para la ecuación general del transporte de solutos en dos dimensiones, representada en la ecuación:

$$C(x) = C(x=0) e^{\left(\frac{-K_{tot}}{u} x\right)} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde  $C(x=0)$  es la concentración en el punto de muestreo,  $x$  es la distancia corriente abajo hasta el siguiente punto de muestreo,  $u$  es la velocidad media del flujo y  $K_{tot}$  es igual a la suma de  $K_{uptake}$  y  $K_{denitrification}$ . Dichas constantes  $K$  fueron calculadas con las siguientes ecuaciones:

- Término  $K_{uptake}$ :

$$K_{uptake} = \frac{V_f}{\text{calado medio}} (1/s) \quad (\text{Ec.2})$$

donde  $V_f$  se calcula según la ecuación:

$$V_f = -0.462 \times \log [NO_3^-]^{-2.206} (\text{cm/s}) \quad (\text{Ec. 3})$$

- Término  $K_{denitrification}$ :

$$K_{denitrification} = \frac{V_{fden}}{\text{calado medio}} (1/s) \quad (\text{Ec. 4})$$

donde  $V_{fden}$  se calcula del siguiente modo:

$$V_{fden} = -0.493 \log [NO_3^-]^{-2.975} (\text{cm/s}) \quad (\text{Ec. 5})$$

En ambos casos se usó el calado medio del río ( $Dm$ ), obtenido del cálculo siguiente:

$$Dm = \frac{\text{caudal} \left(\frac{m^3}{s}\right)}{\text{veloc. media} \left(\frac{m}{s}\right) \cdot \text{anchura} (m)} \quad (\text{Ec. 6})$$

El uso de estas ecuaciones permitió conocer cuánto nitrato entra en las aguas del río por segmentos, mediante la diferencia entre la concentración obtenida de forma experimental y la predicha (**Ec. 1**). Para una distancia  $x$  corriente abajo de un punto de muestreo, la diferencia mencionada estima la aportación de nitratos entre un punto y el de abajo. Con estas ecuaciones se puede observar como el nitrato se va perdiendo tanto por asimilación vegetal (incorporación a los vegetales) como por desnitrificación natural desde el punto de origen y una ubicación determinada. La absorción de estos nitratos pueden realizarla las algas y plantas del río, haciendo que el nitrógeno todavía se encuentre en el sistema. Por este motivo, el coeficiente  $K_{uptake}$  es sumado a la  $K_{tot}$  en las ecuaciones anteriores. Por otro lado, la desnitrificación hace referencia a los gases generados de  $N_2$  o  $N_2O$  que acaban abandonando el sistema y se encuentra contemplada en el coeficiente  $V_{fden}$  (Mulholland et al., 2008).

Los puntos iniciales (aguas arriba) de los tramos en los que se analizaron los nitratos fueron los siguientes:

- Sub-tramo 1. Fábrica del Cèntim
- Sub-tramo 2. Arriba del azud d'en Carròs
- Sub-tramo 3. Abajo del azud d'en Carròs
- Sub-tramo 4. Potries
- Sub-tramo 5. Real de Gandia
- Sub-tramo 6. Gandia (entre el punto de muestreo y la EDAR Gandia-la Safor).

Además, una vez aplicada la ecuación, se obtuvo un gráfico en el que poder analizar cómo disminuye la concentración de nitratos entre un punto de muestreo y el siguiente. Para ello, la distancia calculada entre dos puntos de muestreo se dividió en seis segmentos para calcular cómo disminuye la concentración (**Ec. 1**). Por lo tanto, las figuras de resultados solo muestran la concentración real de nitratos en el punto de muestreo, mientras que los demás puntos son calculados con dicha ecuación, hasta la llegada del siguiente punto con medición.

### 3.3 Toma de muestras de plaguicidas en agua

La toma de muestras para determinar la presencia de plaguicidas en agua siguió un método muy

similar al ya comentado para los nitratos. Se emplearon cinco botes de vidrio de color topacio para cada uno de los puntos de muestreo mencionados anteriormente. Se introdujeron los botes de cristal tapados en el flujo del río, con la boca de la botella hacia la dirección de la corriente. Una vez introducida la botella de esta forma se destapó dentro del agua y se volvió a tapar dentro una vez llena la botella (**Figura 3**). En este caso, las muestras se conservaron en frío y se mandaron a los laboratorios del grupo TYPESA para su análisis.



**Figura 3.** Toma de muestras de plaguicidas en agua mediante el empleo de botellas de cristal.

Dado que el análisis de plaguicidas fue realizado por una empresa externa y éste tiene un elevado coste, para esta investigación sólo se realizaron dos campañas de toma de muestras de plaguicidas en agua. Hay que remarcar que el coste económico de este análisis fue asumido por los Excmos. Ayuntamientos de Villalonga, Potries, Ador, Real de Gandia y Gandia.

En cuanto al análisis de plaguicidas específicos, se le solicitó al laboratorio que realizara la batería básica de plaguicidas que analiza la Confederación Hidrográfica del Júcar, con el fin de obtener resultados comparables y al mismo tiempo útiles en el seguimiento del estado del río, tanto para la ciudadanía como para la administración

responsable de las redes de monitoreo. En total se analizó la concentración de 32 plaguicidas.

Según muestra el informe con los resultados obtenidos (anexo a este documento), las muestras recibieron un pretratamiento de extracción del tipo líquido-líquido, para someterlas posteriormente a una espectrometría de masas y una cromatografía de gases. Además, se añadió un análisis adicional de concentración de mercurio, que se realizó mediante espectrometría de masas.

#### 3.4 Toma de muestras de plaguicidas en peces

La toma de muestras para conocer la concentración de plaguicidas en peces se realizó durante dos campañas, el día 17 de febrero (campaña 1) y el 22 de julio (campaña 2), con dos equipos distintos móviles de pesca eléctrica. El primer equipo era un equipo de mochila cuya fuente de electricidad es un generador de gasoil, lo que lo convertía en un equipo un poco más pesado. El segundo equipo, propiedad del Instituto IGIC (Campus de Gandia – UPV) funciona mediante baterías, lo que significa una reducción considerable en cuanto al peso del equipo y maniobrabilidad.

En ambos casos, el voltaje del equipo se gradúa según la conductividad eléctrica del agua, para obtener la intensidad más baja posible capaz de producir la galvanotaxia adecuada sin llegar a la narcosis ni a producir daños en los peces. El personal que manipula el equipo va siempre equipado con vadeadores y guantes de plástico para aislarse del agua y de la corriente eléctrica producida al accionar el equipo de pesca



**Figura 4.** Muestreo de peces por pesca eléctrica para el posterior análisis de plaguicidas (julio de 2020).

En este caso, el grupo de trabajo estuvo formado por cuatro personas, de las cuales una portaba el equipo de pesca eléctrica y otras dos iban

equipadas con salabres para capturar los peces que se obtuvieran al accionar el equipo (**Figura 4**). El cuarto integrante del grupo llevaba un recipiente lo suficientemente grande como para guardar las capturas que se iban recogiendo.

La pesca eléctrica se basa en la capacidad de producir campos eléctricos en el agua, de modo que los peces se ven forzados a nadar por el efecto denominado galvanotaxia, que estimula su sistema nervioso y muscular, haciéndoles nadar en la dirección del ánodo portátil, que lleva uno de los miembros del equipo. Este proceso permite la captura de los diferentes especímenes con relativa facilidad mediante los salabres. El tiempo que debe accionarse el campo es el mínimo posible para capturarlos; si se realiza adecuadamente, después de escasos minutos los peces vuelven a su estado normal y no deja ninguna secuela en los mismos.

A continuación, se mencionan las condiciones de las dos campañas realizadas. Durante la primera campaña en febrero, no se llegó a pescar ningún ejemplar vivo a lo largo de ninguno de los cinco puntos de muestreo. La hipótesis barajada ante dicha situación fue la posible afección de las lluvias torrenciales que se produjeron en la comarca de la Safor días antes y que produjeron grandes riadas y considerables alteraciones en los hábitats del río, afectando así a la biodiversidad. Este resultado sugiere que la recolonización de los peces tras un evento de considerable magnitud requiere varias semanas, o incluso puede no producirse de modo completo debido a la falta de conectividad entre hábitats provocada por las diversas barreras en el cauce. Durante la segunda campaña, realizada a finales de julio, sí que aparecieron ejemplares de peces (aunque en escasa cantidad) y una parte de ellos fueron capturados mediante pesca eléctrica, concretamente barbos y carpines (**Tabla 3**).

**Tabla 3.** Número de ejemplares (N) capturados mediante pesca eléctrica en los puntos de muestreo durante la segunda campaña para la determinación de plaguicidas en peces.

Punto de muestreo	Tiempo de muestreo	Especie capturada	N
Vi-1	20 min	<i>Luciobarbus guiraonis</i>	8
Vi-2	40 min	<i>Luciobarbus guiraonis</i>	7
Po-3	20 min	<i>Luciobarbus guiraonis</i>	11
Re-4	55 min	<i>Luciobarbus guiraonis</i>	4
Ga-5	60 min	<i>Carassius auratus</i>	36

Para el análisis de plaguicidas en peces se requiere tomar como muestra un mínimo de unos 600 g de material biológico. Por ello, para todos los puntos se capturaron y se conservaron especímenes de barbo (*Luciobarbus guiraonis*), a excepción del punto Ga-5 en el cual por falta de esta especie se tomaron ejemplares de carpín (*Carassius auratus*).

Una vez capturados los peces se pesaron con una balanza portátil con 0.1 g de precisión y se midió su longitud furcal en mm (desde el extremo de la cabeza hasta la zona más profunda de la horquilla de la cola) mediante un ictiómetro (**Figura 5**). Una vez realizadas estas medidas, fueron conservados en frío y enviados a los laboratorios del grupo TYPASA para su análisis.



**Figura 5.** Medición con el uso de un ictiómetro de los ejemplares capturados mediante pesca eléctrica.

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Tendencia espacial de los nitratos en agua

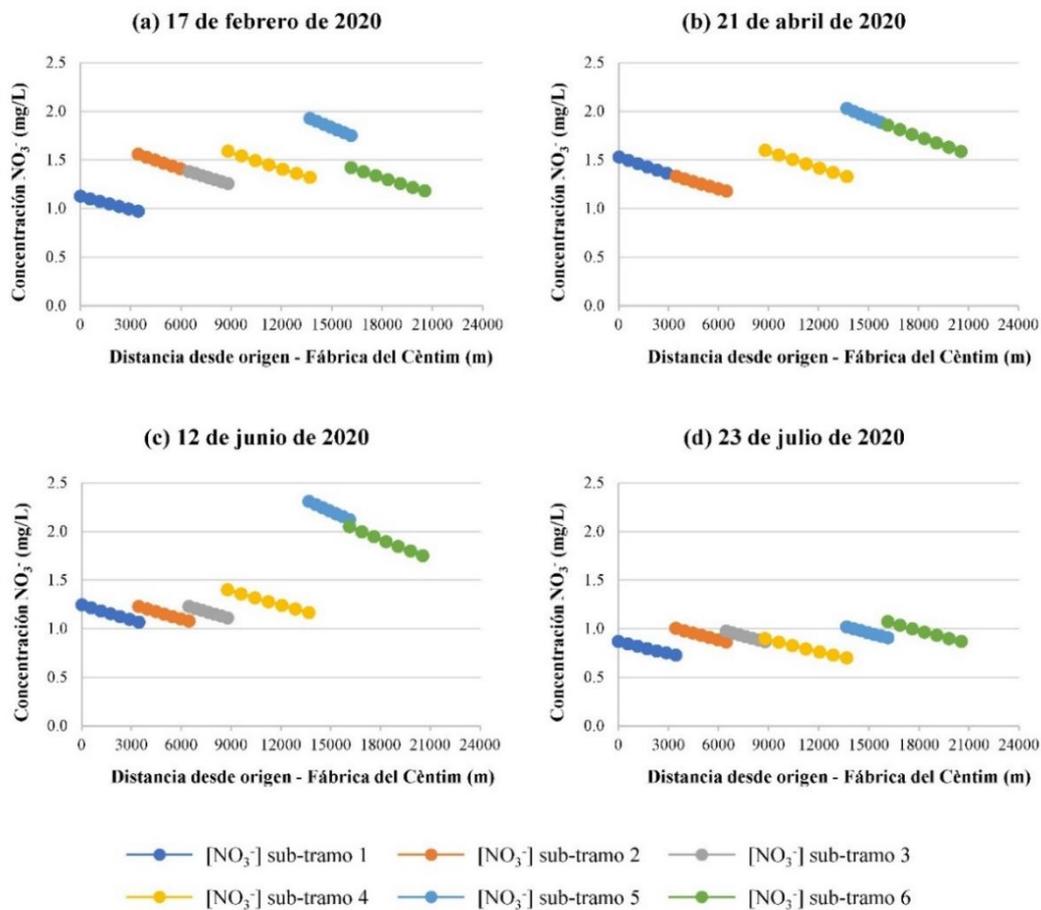
Las ecuaciones de Mulholland (2008) fueron aplicadas para las mediciones de nitratos realizadas los días 17 de febrero, 21 de abril, 12 de junio y 23 de julio de 2020. Como algunas de estas muestras fueron recogidas por voluntarios, no todas ellas coincidían exactamente los mismos días. Por ello, se consideró conveniente usar los días en que se

disponía de tres mediciones (como mínimo) en distintos puntos de muestreo. La **Figura 6** es el resultado de aplicar dichas ecuaciones a las muestras de cada fecha de muestreo. Como se puede observar, en términos generales la concentración de nitratos en los seis sub-tramos en los que se ha dividido la zona de estudio aumenta a medida que el río avanza hacia la desembocadura.

Para interpretar los resultados que se resumen en las gráficas, hay que considerar que la única concentración real de nitratos medida *in situ* en el río es el punto inicial de cada sub-tramo. Los valores siguientes fueron estimados en función de las pérdidas naturales de nitratos (por desnitrificación y asimilación vegetal), según las ecuaciones de Mulholland (2008). Cada línea de puntos describe la degradación estimada en el recorrido de cada sub-tramo, y al final del mismo dicho dato se compara con el dato real medido (**Tabla 4**). Por tanto, la diferencia entre los valores calculados y observados son los aportes que el río recibe en cada sub-tramo (contaminación difusa). Cabe recordar que al final del sub-tramo 6 (a la

altura de la EDAR) no hay muestras, sino que el dato siempre es estimado.

La gráfica de febrero (**Figura 6 a**) y las siguientes indican que, por regla general, en el punto del Real de Gandia (inicio del sub-tramo 5) se produce la mayor concentración de nitratos de los seis sub-tramos. Es decir que no hay una tendencia creciente en todos los municipios hasta Gandia. Así, el punto de inicio del sub-tramo 6 (entrada en Gandia) muestra una concentración más baja (o similar, solo en julio). Se rompe así la tendencia creciente en la concentración de nitratos hacia aguas abajo, a excepción del 23 de julio, cuando la tendencia sí fue ligeramente creciente a lo largo de todo el río (**Figura 6 d**), pero de magnitud inferior al resto de campañas. Esta reducción entre los sub-tramos 5 y 6 podría deberse a una reducción de la contaminación difusa, o bien a una dilución por los aportes del río Vernissa y barranco de la Murta en el entorno del T.M. del Real de Gandia, u otro tipo de retornos o alivios al río que puedan aumentar su caudal. Esta dilución es muy probable en un año de alta pluviometría.



**Figura 6.** Modelación de la concentración de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) muestreados en los diferentes sub-tramos los días 17 de febrero (a), 21 de abril (b), 12 de junio (c) y 23 de julio de 2020 (d) a lo largo del río Serpis en la comarca de la Safor.

**Tabla 4.** Aportación acumulada de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) entre sub-tramos según la fecha de cada campaña (mg/L).

Fecha campaña	(Final sub-tramo) Conc. estimada de $[\text{NO}_3^-]$	(Inicio sub-tramo) Conc. observada de $[\text{NO}_3^-]$	Aportación acumulada entre sub-tramos
17-feb	(1) 0.97	(2) 1.56	0.59
	(2) 1.38	(3) 1.38	0.00
	(3) 1.26	(4) 1.59	0.33
	(4) 1.32	(5) 1.93	0.61
	(5) 1.75	(6) 1.42	-0.33
21-abr	(1) 1.33	(2) 1.33	0.00
	(2) 1.18	(4) 1.60	0.42
	(4) 1.33	(5) 2.03	0.70
	(5) 1.86	(6) 1.86	0.00
12-jun	(1) 1.07	(2) 1.23	0.16
	(2) 1.08	(3) 1.23	0.15
	(3) 1.11	(4) 1.40	0.29
	(4) 1.17	(5) 2.31	1.14
	(5) 2.12	(6) 2.05	-0.07
23-jul	(1) 0.73	(2) 1.00	0.28
	(2) 0.86	(3) 0.98	0.11
	(3) 0.87	(4) 0.90	0.03
	(4) 0.70	(5) 1.02	0.32
	(5) 0.91	(6) 1.07	0.17

El día 21 de abril (**Figura 6 b**) solo pudieron recogerse tres muestras, por lo que no se tienen datos del sub-tramo 3, y las concentraciones de los sub-tramos 2 y 6 son estimadas por el modelo. Igual ocurrió para el sub-tramo 3 el 17 de febrero.

Merece la pena resaltar el gráfico del 12 de junio (**Figura 6 c**), donde la predicción de la degradación de nitratos al final del sub-tramo 5 fue prácticamente igual a la medición del inicio del sub-tramo 6. Este hecho indicaría que durante ese trayecto las aguas del río solo perdieron nitratos de modo natural, sin recibir contaminación difusa. Sin embargo, otro factor crucial a considerar es el posible efecto de dilución, ya que un afluente podría compensar el aporte recibido en el tramo superior. En este caso sería necesario conocer los caudales de entrada del río Vernissa y del barranco de la Murta al Serpis. Si se descartara la dilución,

los resultados indicarían que el cálculo con el modelo de Mulholland et al. (2008) podría ser muy acertado, al predecir de forma bastante aproximada la concentración de nitratos a lo largo de un tramo natural de 2042 m.

Los cálculos realizados permiten obtener la concentración de nitratos que se está aportando entre sub-tramos, es decir, entre la concentración estimada mediante las ecuaciones de Mulholland et al. (2008) al final del sub-tramo y la concentración observada al inicio del sub-tramo siguiente. En la **Tabla 4** se observa como generalmente la aportación total del sub-tramo 2, es decir, entre (2) y (3), es menor que en el sub-tramo 3 y menor que el 4; y que en el sub-tramo 4 (desde Potries al Real de Gandia) se produce la mayor aportación total. Al calcular la tasa de aportación (mg/L aportados por km de río), que es más comparable, los valores más altos se alcanzaron en el sub-tramo 4 en junio (0.23 mg/L·km), el sub-tramo 1 en febrero (0.17) y el sub-tramo 4 en abril (0.14).

#### 4.2 Tendencia temporal de los nitratos en agua

La tendencia temporal de nitratos en el agua se analizó uniendo los resultados para las cuatro campañas (**Figura 7**). Los datos indican que la mayor parte de los tratamientos agrícolas con nitratos se estarían realizando en primavera (coincidiendo, además, con las explicaciones aportadas por el personal de los ayuntamientos). Los valores más altos se observan a mediados de junio (hasta casi 2.5 mg/L), y los más bajos a finales de julio ( $\approx 1.0$  mg/L). Este hecho podría deberse, por un lado, a la menor aplicación de tratamientos en verano, y, por otro lado, a las escasas lluvias ocurridas en dicho período de tiempo, ya que las lluvias son necesarias para el movimiento de los nitratos por lixiviación, filtración y/o escorrentía hacia el río.

Este ascenso y descenso muestra el momento de máxima concentración de nitratos en las aguas del río de una manera aproximada. Las limitaciones de movilidad impuestas por la crisis sanitaria del COVID-19 han impedido la toma de muestras equidistantes en el espacio, así como a intervalos regulares de tiempo. Sería necesario realizar un estudio espacio-temporal más detallado de la distribución de los nitratos entre marzo y junio, para conocer con precisión dónde y cuándo se producen las mayores concentraciones, y cuánto tiempo medio tiene lugar desde unas lluvias hasta que los nitratos se detectan en las aguas.

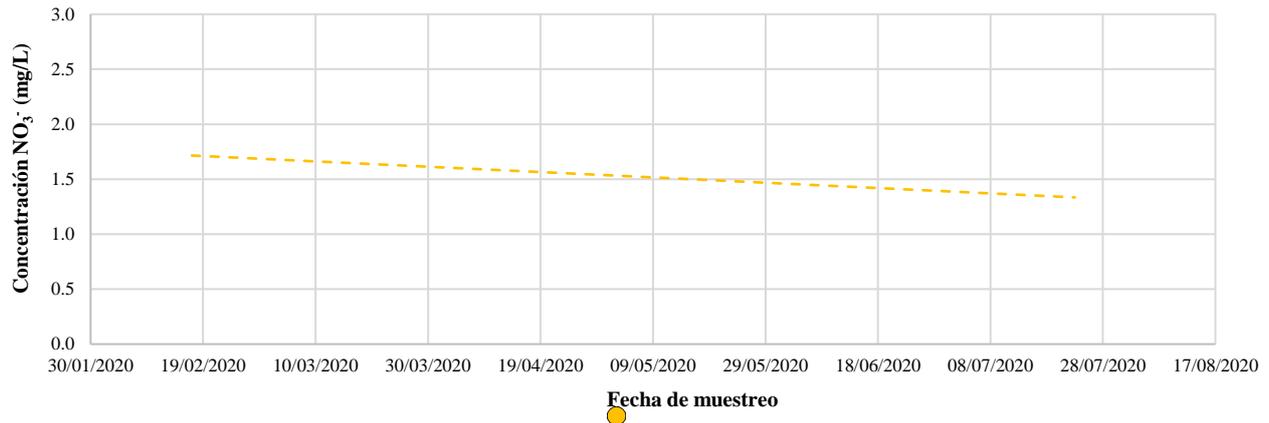


Figura 7. Distribución temporal de la concentración de nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) en las distintas campañas de muestreo.

El análisis temporal de la concentración de nitratos (Figura 8) confirmó que los sub-tramos 5 y 6 poseen las mayores concentraciones, pero con ciertos cambios temporales. Las campañas de febrero, abril y junio mostraron una mayor concentración en comparación a la campaña de julio. En los meses de abril y junio, la concentración desciende para los primeros sub-tramos, incrementándose después hasta alcanzar su máximo en el tramo del Real de Gandia. El máximo de nitratos en dicho tramo podría ser representativo para una situación con abundantes lluvias y caudales, mientras que el máximo en Gandia parece ser representativo de una época seca (julio).

Los análisis de febrero mostraban mayor concentración en los primeros tramos (aguas arriba del azud d'en Carròs); una vez en la zona embalsada, los nitratos pueden ser retenidos y degradarse rápidamente (desnitrificación). Una vez descienden, vuelven a aumentar y recuperan la tendencia creciente, que se da en los últimos tramos y en las otras tres campañas.

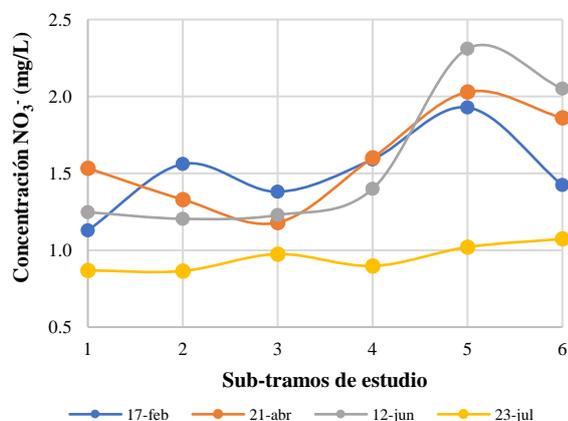


Figura 8. Concentraciones de nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) obtenidas en las cuatro campañas de muestreo según el sub-tramo.

Por último, es necesario remarcar que los valores de nitratos, en términos generales, son aceptables; pero la gran proliferación de algas observada en el cauce desde febrero hasta junio hace pensar que la temperatura y los nitratos juegan un papel muy importante en dicha proliferación. Es decir, que una de las razones de detectar pocos nitratos en el agua podría deberse a que éstos son absorbidos y asimilados por las algas, que generan mucha biomasa en toda la zona de estudio (Figura 9). Este hecho, sin embargo, necesita de análisis más detallados, considerando también el posible papel que jugarían no solo la concentración de nitratos y la temperatura, sino también otros factores como los niveles de fósforo, carbono y oxígeno o la velocidad del agua.



Figura 9. Presencia de abundantes algas filamentosas en el punto de muestreo Vi-1 (Racó del Duc, Villalonga).

Los bajos datos de nitratos observados en las aguas del río Serpis estarían en consonancia con los resultados obtenidos en una investigación paralela desarrollada por COCEDER y el CDR la Safor, y dentro del mismo programa de investigación científico-técnica de carácter medioambiental, pero centrada en calidad de las aguas subterráneas. El análisis de las muestras de agua indicó valores de nitratos ligeramente superiores en la zona de mayor intensificación agrícola de la comarca (pozo Masalari, Tavernes de la Vallidigna: 7.2 mg/L), pero lejos de los valores máximos permitidos. El resto de pozos analizados mostraron valores inferiores de nitratos y ausencia de plaguicidas (<https://cdrllasafor.wordpress.com/2020/10/30/les-aigues-de-la-safor-tenen-poca-presencia-de-nitrats-i-son-aptos-per-al-consum/>).

#### 4.3 Tendencia espacio-temporal de plaguicidas en agua

Los análisis de 32 plaguicidas en las aguas del río Serpis revelaron únicamente tres compuestos por encima del límite de detección: diurón, simazina y terbutilazina (**Tabla 5**). El diurón, está considerado como uno de los herbicidas con mayor persistencia en el medio ambiente, y de hecho se detectó en cinco de los puntos muestreados, apareciendo en el punto de referencia Vi-1 (Racó del Duc, Villalonga) en las dos campañas. En cambio, la simazina y la terbutilazina sólo aparecieron en la segunda campaña y en el tramo final (puntos de muestreo Re-4 y Ga-5). Cabe destacar que la terbutilazina es uno de los cinco plaguicidas que la Confederación Hidrográfica del Júcar considera como más frecuente en las aguas de los ríos de la Demarcación.

Sin embargo, estudios previos realizados por la Confederación en dos puntos del río Serpis difieren de los resultados de este trabajo. El primero, situado en el azud d'en Carròs, entre los años 2004 y 2007, y el segundo situado en Beniarjó (antes de la confluencia del río Vernissa) entre 2015 y 2017. En ninguno de estos estudios se detectaron valores apreciables de esos tres plaguicidas. Esto podría deberse a que el herbicida diurón haya comenzado a llegar a las aguas del Serpis en algún momento del período 2017-2020. Ahora bien, la simazina y la terbutilazina solo han superado el límite de detección en puntos situados aguas abajo de la confluencia del Vernissa con el Serpis, por lo que ambos plaguicidas podrían proceder de la cuenca vertiente del Vernissa.

**Tabla 5.** Concentración de los tres plaguicidas identificados por encima del nivel de detección en las aguas del río Serpis, durante las dos campañas de toma de muestras.

Fecha	Punto	Diurón (µg/L)	Simazina (µg/L)	Terbutilazina (µg/L)
	Vi-1	0.00126	<0.00100	<0.00100
	Vi-2	0.00123	<0.00100	<0.00100
17-feb	Po-3	0.00102	<0.00100	<0.00100
	Re-4	<0.00100	<0.00100	<0.00100
	Ga-5	0.00107	<0.00100	<0.00100
	Vi-1	0.00167	<0.00100	<0.00100
	Vi-2	<0.00100	<0.00100	<0.00100
22-jul	Po-3	<0.00100	<0.00100	<0.00100
	Re-4	<0.00100	0.00114	0.00104
	Ga-5	<0.00100	0.00138	0.00106

Según la Agencia Química Europea (<https://echa.europa.eu/es/>) el diurón es un herbicida altamente persistente. La exposición al mismo puede causar una gran toxicidad en los organismos acuáticos y marinos, y provocar alteraciones en la sangre e incluso tumoración y cáncer en el ser humano. La exposición a la simazina puede tener efectos sobre el sistema nervioso incluso lesiones genéticas en humanos. Aunque posee una baja toxicidad en los peces, está clasificada como elevadamente tóxica para los organismos acuáticos y tiene una persistencia de meses en el agua. Por su resistencia a degradarse en bajas concentraciones, se han encontrado trazas de esta sustancia a grandes distancias desde sus puntos de utilización. La simazina tiene también una elevada persistencia en el suelo.

El Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (<http://www.prtr-es.es/>) señala que la terbutilazina es un fitotóxico para muchas plantas anuales y acuáticas y no debe usarse más de una vez cada dos años en la misma parcela. Este compuesto puede contaminar fácilmente tanto los frutos cultivados como el agua para el consumo humano tal y como sucedió en julio de 2005 en el pantano de Iznájar, Córdoba. Desde entonces, se prohíbe expresamente utilizar este producto en los alrededores de embalses y cuencas hidrográficas que se destinen a la producción de agua para el consumo humano.

Según el Trabajo de Fin de Grado de Ciencias Ambientales de Vicent Belenguer (2012), que estudió la toxicidad en las aguas para diversos plaguicidas en el río Júcar, se pueden citar los

siguientes valores límite a partir de los cuales estos plaguicidas se vuelven tóxicos para las especies de peces de agua dulce:

- Diurón: entre 2 y 10 µg/L
- Simazina: entre 6400 y 56000 µg/L
- Terbutilazina: entre 3800 y 4600 µg/L

Según dichos rangos de valores, la presencia de los tres plaguicidas detectados en las aguas del río Serpis no debería suponer un problema grave para la calidad de las aguas o la biodiversidad acuática, ya que se encuentran en una concentración mucho menor que la establecida como peligrosa. Sin embargo, debido a las limitaciones de movilidad impuestas por la crisis sanitaria del COVID-19 no fue posible realizar otra toma de muestras intermedia en primavera, coincidente con el momento de mayor aplicación de tratamientos en agricultura. Por consiguiente, esta investigación no puede descartar que éstos u otros plaguicidas pudieran tener concentraciones relevantes en determinados momentos del año, afectando a las poblaciones de organismos acuáticos más sensibles a dichos compuestos y sus derivados.

#### 4.4 Presencia de plaguicidas y mercurio en peces

Los análisis de las muestras biológicas de peces indican que ningún plaguicida superó los límites de detección. Sin embargo, si se detectó mercurio en todas las muestras analizadas (**Tabla 6**). Este elemento químico muestra una tendencia de concentración general descendente pero irregular en los peces desde el punto de referencia Vi-1 (Villalonga) hacia el punto más cercano a la desembocadura del mar, Ga-5 (Gandia).

**Tabla 6.** Concentración de mercurio en los peces analizados en cada punto de muestreo durante la segunda campaña.

Punto de muestreo	Mercurio (µg/kg)
Vi-1	176
Vi-2	58
Po-3	151
Re-4	48
Ga-5	22

Este patrón en la concentración de mercurio apuntaría a que la fuente podría estar en un punto superior a Villalonga, como por ejemplo los sedimentos acumulados en el embalse de Beniarrés. En este sentido, la administración pública debería tomar muestras de dichos

sedimentos y hacer públicos los resultados, dada la peligrosidad del mercurio para la salud humana y el medio ambiente.

Según el Ministerio de Consumo se pueden llegar a permitir valores de entre 500 y 1000 µg/kg de mercurio, según el tipo de pescado. Por lo tanto, aunque se haya detectado este compuesto en el Serpis, su concentración está considerablemente por debajo del umbral máximo permitido para especies piscícolas. Dichos valores límite se establecen de acuerdo con el Reglamento 78/2005 de la Unión Europea que modificó el Reglamento 466/2001, del 8 de marzo en su apartado referente a los metales pesados.

En otra cuenca fluvial, el efecto estudiado de este metal pesado sobre poblaciones de *Salvelinus alpinus* (una especie de salmónido de alta montaña) expuestas a concentraciones elevadas de dicho compuesto mostraron como éste afectó notablemente a sus branquias, cambiando la estructura de las células epiteliales de dicho órgano, así como las modificaciones presentes en las células olfativas ciliadas que aparecieron tras 24 horas de exposición. En cuanto al hígado, el mercurio causó efectos drásticos provocando necrosis severa y diferentes alteraciones de la organización citoplasmática ([De Oliveira Ribeiro et al., 2002](#)).

El principal problema de la presencia de este compuesto en los ecosistemas acuáticos es que se puede llegar a producir tanto una bioacumulación como una biomagnificación en la cadena trófica. Es un veneno acumulativo que atraviesa la barrera hematoencefálica, llegando a provocar daños cerebrales irreversibles en las poblaciones humanas que ingieren organismos que presentan concentraciones por encima de los límites permitidos. La forma más común de encontrar el mercurio en especies piscícolas es en su forma orgánica, ya que es la más soluble en tejidos grasos de animales, siendo además la más tóxica.

Aunque los valores de mercurio obtenidos en los análisis no superan el límite máximo permitido, este compuesto, entre todos los analizados en la presente investigación, es el que se encuentra a una concentración más cercana de sobrepasar su límite permitido. Entre el punto de muestreo en el que la concentración de mercurio fue mayor, 176 µg/kg en el punto Vi-1 (Villalonga), y el primero de los límites establecidos podemos ver que este es aproximadamente tres veces menor. Sería aconsejable que, en un futuro estudio, se realizara un seguimiento más detallado de la presencia de

este metal pesado en la fauna piscícola del tramo bajo del río Serpis.

Según la publicación internacional de Belenguer et al. (2014) y otros estudios desarrollados en el ámbito del proyecto SCARCE (convocatoria Consolider-INGENIO), en el año 2012 se detectaron 17 plaguicidas en las muestras de peces tomadas en el río Júcar. Este número, mucho mayor al detectado en el Serpis, posiblemente sea debido a que los instrumentos que emplearon para los análisis de estos compuestos fueron más precisos. Esto se evidencia en que el límite de detección que presentaban dichos instrumentos era de ng/L, una precisión mayor en sus límites de detección que la empleada en este estudio (µg/L). El equipo empleado en aquel estudio fue un cromatógrafo líquido y de masas acoplado (LC-MS/MS), concretamente el Agilent 1260 Infinity system (Agilent Technologies, Palo Alto, California, USA). Por otro lado, cabe destacar que el clorpirifós fue el plaguicida con mayor concentración detectada en el Júcar, siendo uno de los cinco plaguicidas más comunes en los ríos de la Demarcación Hidrográfica del Júcar.

#### 4.5 Recomendaciones de gestión

La determinación de las zonas más afectadas por fertilizantes y plaguicidas podría llevar a recomendaciones para reducir su entrada en las aguas como contaminación difusa. Una medida general de mejora del ecosistema podría ser la mejora de la conectividad fluvial, ya que cuando se producen eventos de crecidas, la posterior recolonización por invertebrados y peces puede quedar negativamente afectada.

Los organismos acuáticos, desde los microorganismos más pequeños a los peces, ejercen una función en el ecosistema, procesando la materia orgánica y la energía disponible. Así pues, las alteraciones fisicoquímicas y las barreras afectan al ecosistema, es decir, pueden afectar de modo visible a los nutrientes y a los procesos de eutrofización (proliferación de algas, etc.). La mejora de la situación de barreras como la presa de Villalonga, el azud d'en Carròs y el azud d'en March (modificación, reforma o construcción de pasos de peces) pueden ayudar a dicha recolonización de invertebrados y peces, que forman parte de la cadena trófica.

La mejora de la conectividad, teniendo en cuenta la necesidad de migración de dichas especies, podría suponer una mejora relevante en

las poblaciones de peces en la comarca, y un considerable aumento de la resiliencia de sus poblaciones, es decir su capacidad de recuperación ante eventos extremos, como sequías e inundaciones.

Otro tipo de medida es la mejora de la vegetación nativa y el control de especies invasoras. Por ejemplo, en otros países existen programas para favorecer las prácticas agrícolas ambientalmente sostenibles (o *Best Management Practices*) que reducen la llegada de fertilizantes y plaguicidas a las aguas, y para que se mantengan y desarrollen las franjas de vegetación ribereña que protege de dichos químicos al cauce principal. Como ejemplo, merece la pena mencionar el programa americano *Conservation Reserve Program* (<https://www.fsa.usda.gov/programs-and-services/conservation-programs/conservation-reserve-program/>). Dicho programa, de largo recorrido desde 1985, aporta fondos para la conservación en terrenos privados y ha conseguido mejoras de la calidad del agua, reducción de la erosión y mejora del hábitat para especies amenazadas.

En general, dichas franjas riparias amortiguadoras o reguladoras (áreas buffer) resultan actualmente una medida crucial para mejorar la calidad de las aguas y reducir la contaminación. Por ejemplo, un estudio de la Universidad de Georgia (EEUU) durante 9 años, registró los niveles de fertilizantes que llegaban al agua desde una fuente de aplicación, y demostró que dichos buffers eliminaban hasta un 60 % del nitrógeno de las aguas, y al menos un 65 % del fósforo que era aplicado en la fuente.

Dada la importancia de la vegetación arbustiva y arbórea para reducir la contaminación, se han incluido en el anejo de este informe dos pequeños folletos públicos, obtenidos del Servicio de Agricultura de los EEUU. Éstos explican los posibles beneficios para la agricultura derivados de ciertas prácticas sencillas. Uno trata de los árboles en beneficio de la agricultura (en español) y el otro explica qué es un buffer de ribera (*What is a riparian forest buffer*, en inglés). También recomendamos consultar la *Estratègia integrada per a la reducció de la vulnerabilitat als impactes del canvi global a la conca del Serpis* (Garófano-Gómez et al., 2020), donde se proponen varias medidas relacionadas con la protección y promoción de la vegetación nativa de ribera, el fomento de la agricultura ecológica en la cuenca, la información y formación sobre prácticas agrícolas sostenibles y sobre el uso de los productos

fitosanitarios, tanto para vendedores como para compradores de los mismos, etc.:

<https://plataformaserpis.wordpress.com/resultats/>

Para finalizar, puesto que la vegetación de ribera aporta numerosos servicios ecosistémicos tanto para el territorio como para la ciudadanía de la cuenca del Serpis (Garófano-Gómez, 2019), se indica a continuación el enlace a un artículo divulgativo que desarrolla esta temática, la cual esperamos que pueda ser analizada en mayor detalle y considerada en futuros estudios en la comarca de la Safor: *Descubriendo los servicios ecosistémicos de la vegetación de ribera* (<https://ecomandanga.org/2020/10/28/descubriendo-los-servicios-ecosistemicos-de-la-vegetacion-de-ribera/>).

## 5 Conclusiones

La presente investigación ha permitido por primera vez caracterizar la tendencia espacial y temporal en la concentración de plaguicidas y nitratos en el río Serpis, a lo largo de más de 20 km entre los T.M. de Villalonga y Gandia, en la comarca de la Safor.

Los análisis de la concentración de nitratos, realizados en cuatro campañas de muestreo entre febrero y julio de 2020, han mostrado una tendencia general creciente a medida que el río avanza hacia su desembocadura. Sin embargo, como en el último sub-tramo (Gandia) su concentración no muestra el mismo patrón de aumento, se ha formulado la hipótesis de que esto podría deberse a la dilución de los nitratos por la entrada de caudal procedente del río Vernissa y del barranco de la Murta. No obstante, esta reducción responde a un periodo de muchas lluvias y caudal abundante, pero dicha dilución no se puede considerar el caso más general, debido a los extensos periodos en los que el Vernissa y el mencionado barranco no cuentan con caudal, como ocurre con el Serpis que en largos periodos no ha llegado a desembocar en el mar.

La concentración máxima de nitratos en el Real de Gandia, debido a las mayores aportaciones entre Potries y aquel municipio, representan el caso general en tres campañas de estudio, que podría ser representativo de la situación con abundantes lluvias y caudales (primeros meses del estudio). En cambio, el máximo en Gandia podría ser representativo de una época más seca (julio) en la que no habría dilución por parte de los afluentes.

La concentración de nitratos en el agua presentó unos valores no preocupantes, por debajo de los límites legales establecidos para este compuesto.

Ahora bien, las zonas que presentaron concentraciones más altas de nitratos ( $\geq 2$  mg/L) se encuentran dentro de las concentraciones usuales en zonas de intensa agricultura. Se recomienda la realización de un estudio espacio-temporal más exhaustivo, que permita determinar dónde y cuándo se producen las máximas concentraciones de nitratos y su relación con las lluvias y con la temperatura, otro factor relevante en la degradación de nitratos y plaguicidas. Un estudio detallado con modelación de la temperatura del agua permitiría observar su tendencia en la última década, así como predecir cambios futuros a partir de escenarios de cambio climático en la Safor.

La proliferación de algas observada desde febrero hasta junio hace pensar que la temperatura y los nitratos juegan un papel muy importante en dicha proliferación, y que gran cantidad de ellos son asimilados por las algas. Este fenómeno requiere un estudio más detallado de los factores que lo provocan, ya que repercute sobre otros componentes del ecosistema fluvial y afecta al uso público de determinadas zonas de baño.

El conjunto de los modelos de concentración de nitratos desarrollado en esta investigación ha supuesto el primer paso para la modelación de los parámetros químicos en el río Serpis a una escala espacial amplia de toda la zona de estudio, que comprende el río Serpis desde Villalonga hasta la EDAR de Gandia-la Safor. Dichos modelos podrían perfeccionarse y completarse para aportar una mayor y mejor información a los gestores del agua y del medio ambiente, y por supuesto para los ayuntamientos de la ribera del Serpis.

Los análisis de plaguicidas en aguas y peces han revelado concentraciones muy bajas o inexistentes para la gran mayoría de puntos de muestreo, en las dos campañas realizadas (febrero y julio). Sin embargo, las dos campañas estuvieron muy separadas en el tiempo y no se ajustaron al momento de mayor aplicación de tratamientos agrícolas. Por ello, este estudio no ha podido determinar con fiabilidad cuándo ni dónde se produce la mayor concentración y requiere de estudios con una mayor frecuencia de toma de muestras, en el tiempo y en el espacio. De igual modo, sería interesante seguir midiendo las concentraciones de mercurio en peces, para observar si su tendencia es ascendente o descendente en la zona de estudio y determinar su fuente, con el objetivo de recomendar una solución efectiva.

Además, sería aconsejable la realización de iniciativas de información y formación sobre

buenas prácticas agrícolas, el uso sostenible de los productos químicos agrícolas y la puesta en marcha de soluciones basadas en la naturaleza, que ayuden a la retirada o la degradación natural de los contaminantes, a la prevención de la llegada de los mismos a las aguas subterráneas y a los ecosistemas acuáticos.

## 6 Agradecimientos

En primer lugar, agradecer al Centre de Desenvolupament Rural la Safor por apoyar la realización de la presente investigación, y a Virginia Garófano por su compromiso e implicación en la coordinación y revisión, aportando ideas tanto en lo formal como en el contenido científico de este documento. Agradecer también a los Excmos. Ayuntamientos de Ador, Gandía, Potries, Real de Gandía y Villalonga por el apoyo mostrado y su ayuda económica, sin la cual no se podrían haber realizado la mayoría de los análisis presentados. Además, esta investigación ha sido apoyada por el Centro Ibérico de Restauración Fluvial (CIREF) y parcialmente financiada por el proyecto ADAPTAMED (RTI2018-101483-B-I00) del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN).

De igual forma, queremos agradecer a Blanca Feliu, Carlos Puig y Jhoselyn Aramburú por toda la ayuda aportada tanto en la toma de muestras en campo como en las mediciones en laboratorio, y a los voluntarios de la Plataforma Ciudadana per a la Defensa del Riu Serpis (José Ramón Granados, Vicente Sastre y Antonio Castillo), que durante el confinamiento se comprometieron con esta investigación y ayudaron de forma desinteresada en la toma de muestras de agua en sus respectivos municipios.

## 7 Bibliografía

### Normativa

- Directiva 91/676/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura.
- 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.
- Reglamento (CE) no 78/2005 de la comisión de 19 de enero de 2005 por el que se modifica el Reglamento (CE) no 466/2001 en lo referente a los metales pesados.

### Páginas web

<https://www.chj.es/es-es/Organismo/organoscolegiados/Paginas/Organoscolegiados.aspx> (última consulta 27/10/2020)

### Referencias

- Aguilella, A., Riera, J., Gómez-Serrano, M., Mayoral, O., Moreyra, E. 2005. *Evaluación del estado ecológico de los ríos de la cuenca hidrográfica del Júcar mediante el uso del índice QBR. Memoria final*. Trabajo realizado por el Jardí Botànic de la Universitat de València para la Confederación Hidrográfica del Júcar. Valencia. 258 p.
- Aramburú-Paucar, J.M. 2020. *Evaluación del hábitat físico y caudales ecológicos en el río Serpis, municipio de Villalonga (Valencia, España)*. Trabajo Fin de Máster. Universitat Politècnica de València. València.
- Arauzo, M., Valladolid, M., Martínez-Bastida, J.J., Gutiérrez, C. 2006. Dinámica espacio-temporal del contenido en nitrato de las aguas superficiales y subterráneas de la cuenca del río Oja (La Rioja, España): Vulnerabilidad del acuífero aluvial. *Limnetica*, 25(3): 753-762.
- Belenguer, V. 2012. *Patrones de presencia y concentración de pesticidas en peces a lo largo del río Júcar*. Trabajo fin de grado de la Universitat Politècnica de València. Valencia.
- Belenguer, V., Martínez-Capel, F., Masiá, A., Picó, Y. 2014. Patterns of presence and concentration of pesticides in fish and waters of the Júcar River (Eastern Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 265: 271-279.
- Ccancapa, A., Masiá, A., Andreu, V., Picó, Y. 2016. Spatio-temporal patterns of pesticide residues in the Turia and Júcar Rivers (Spain). *Science of the Total Environment*, 540: 200-210.
- Colmena-Flores, G., Viana-Fons, J.D., Gil-Martínez, E., García-Domínguez, B. 2017. *Investigació sobre la caracterització i sectorització segons criteris d'actuació dels canyars situats en el llit fluvial del riu Serpis dins del terme municipal de Beniarjó*. CDR la Safor. Beniarjó, Valencia. 20 p.
- De Oliveira Ribeiro, C.A., Belger, L., Pelletier, É., Rouleau, C. 2002. Histopathological evidence of inorganic mercury and methyl mercury toxicity in the arctic charr (*Salvelinus alpinus*). *Environmental Research*, 90(3): 217-225.
- Fonseca, E., Renau-Pruñonosa, A., Ibáñez, M., Gracia-Lor, E., Estrela, T., Jiménez, S., Pérez-Martín, M.Á., González, F., Hernández, F., Morell, I. 2019. Investigation of pesticides and their transformation products in the Júcar River Hydrographical Basin (Spain) by wide-scope high-resolution mass spectrometry screening. *Environmental Research*, 177: 108570.
- Garófano-Gómez, V. 2019. *Investigación sobre los rasgos funcionales de la vegetación de ribera del río Serpis a lo largo de un gradiente longitudinal: desde*

- Beniarrés al mar*. CDR la Safor. Beniarrjó, Valencia. 42 p.
- Garófano-Gómez, V., Broekman, A., Martínez-Capel, F., Sánchez-Plaza, A. 2020. *Estratègia integrada per a la reducció de la vulnerabilitat als impactes del canvi global a la conca del Serpis*. Informe tècnic del projecte REDAPTA, amb el suport de la Fundació Biodiversidad, del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. 48 p.
- Garófano-Gómez, V., Martínez-Capel, F., Delgado-Artés, R. 2009. *Les riberes del Serpis: Gestió de l'aigua per a la seua conservació*. CEIC Alfons el Vell. Gandia. 224 p.
- Garófano-Gómez, V., Martínez-Capel, F., Peredo-Parada, M., Olaya-Marín, E.J., Muñoz-Más, R., Soares-Costa, R.M., Pinar-Arenas, J.L. 2011. Assessing hydromorphological and floristic patterns along a regulated Mediterranean River: The Serpis River (Spain). *Limnetica*, 30(2): 307-328.
- Martínez-Capel, F., Macián-Sorribes, H., Muñoz-Mas, R., Barea-Sánchez, C., Martínez-Morlanes, M.P., Marcos-García, P., Pulido-Velazquez, M., Oliva-Paterna, F.J., Belda-Pérez, E., Vieira, J. 2019. Optimización multiobjetivo de caudales ecológicos en escenarios futuros: especies nativas, invasoras y beneficio agrícola. En *Actas del III Congreso Ibérico de Restauración Fluvial*. Murcia. pp. 169-177.
- Mulholland, P.J., Helton, A.M., Poole, G.C., Hall, R.O., Hamilton, S.K., Peterson, B.J., Tank, J.L., Ashkenas, L.R., Cooper, L.W., Dahm, C.N., Dodds, W.K., Findlay, S.E.G., Gregory, S.V., Grimm, N.B., Johnson, S.L., McDowell, W.H., Meyer, J.L., Valett, H.M., Webster, J.R., Arango, C.P., Beaulieu, J.J., Bernot, M.J., Burgin, A.J., Crenshaw, C.L., Johnson, L.T., Niederlehner, B.R., O'Brien, J.M., Potter, J.D., Sheibley, R.W., Sobota, D.J., Thomas, S.M. 2008. Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading. *Nature*, 452(7184): 202-205.
- Pascual-Aguilar, J.A., Andreu, V., Campo, J., Picó, Y., Masiá, A. 2017. Pesticide occurrence in the waters of Júcar River, Spain from different farming landscapes. *Science of the Total Environment*, 607-608: 752-760.
- Pérez, A.J. 1994. *Atlas climàtic de la Comunitat Valenciana (1961-1990)*. Conselleria d'Obres Públiques, Urbanisme i Transports de la Generalitat Valenciana. Valencia. 205 p.
- Richter, B., Baumgartner, J., Wigington, R., Braun, D. 1997. How much water does a river need? *Freshwater Biology*, 37(1): 231-249.
- Toro, M., Robles, S., Tejero, I., Cristóbal, E., Velasco, S., Sánchez, J.R., Pujante, A. 2009. *Tipo ecológico nº 9. Ríos mineralizados de baja montaña mediterránea*. En: VV.AA. (Ed.). *Bases ecológicas preliminares para la conservación de los tipos de hábitat de interés comunitario en España*. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. Madrid. pp. 1-14.
- Viñals, M.J., Ors, J., Moliner, E.A. 2001. *La Marjal de Gandia: estudi del medi físic i humà*. Ajuntament de Gandia, Departament de Medi Ambient. Gandia, Valencia. 170 p.

### Como citar esta investigación:

Se autoriza la difusión de este documento científico-técnico que, a efectos bibliográficos, debe citarse como: Parra-López, M., Martínez-Capel, F., Tonina, D. 2020. *Investigación sobre la tendencia de compuestos plaguicidas y de nitratos en el río Serpis*. CDR la Safor. Beniarrjó, Valencia. 18 p.