



Viñedos en La Rioja, oriental.

**D.P. Manjarrés-López<sup>1</sup>,  
M.S. Andrades<sup>1</sup>,  
M.S. Rodríguez-Cruz<sup>2</sup>,  
M.J. Sánchez-Martín<sup>2</sup>,  
E. Herrero-Hernández<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidad de La Rioja,  
Logroño (La Rioja).

<sup>2</sup>Instituto de Recursos  
Naturales y Agrobiología de  
Salamanca (IRNASA-CSIC),  
Salamanca (Salamanca).

## Evolución temporal de la presencia de herbicidas en aguas naturales de zonas de viñedo en La Rioja Oriental (D.O. Ca Rioja)

Se ha llevado a cabo la evaluación a lo largo de un año de la presencia de algunos de los herbicidas más utilizados durante la última década (incluidos algunos de sus productos de degradación) en 23 muestras de aguas naturales (superficiales y subterráneas) en zonas de viñedos dentro de la región Rioja Oriental (D.O. Ca Rioja), durante enero, junio y octubre de 2019, mediante un método multiresiduo basado en la extracción en fase sólida y cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un detector de espectrometría de masas (SPE-HPLC-MS). Los herbicidas terbutilazina, su producto de degradación hidroxiterbutilazina y el fluometuron fueron los compuestos detectados mayoritariamente en los tres periodos de muestreo de 2019. Se detectaron concentraciones individuales superiores a  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para dos de los herbicidas analizados en el mes de enero. Solamente en una de las muestras analizadas se detectaron más de tres herbicidas en cada uno de los periodos de muestreo. Respecto a los datos registrados para las muestras de agua durante 2011, se observó una disminución considerable tanto del número de compuestos como de las concentraciones detectadas. Reducción que puede estar asociada a un uso más racional y sostenible de los herbicidas por parte de los agricultores.

Palabras clave: herbicida, viñedo, agua natural, Rioja

La necesidad de garantizar el desarrollo sostenible, ha provocado que la Organización de las Naciones Unidas (ONU) aprobara en 2015 la Agenda 2030 sobre el Desarrollo Sostenible, en la cual se establecieron 17 objetivos que buscan mejorar la calidad de vida en diferentes ámbitos.

En relación con la agricultura están los objetivos 'Hambre cero' y el de 'Agua limpia y saneamiento'. La relación entre ellos se fundamenta en que durante el desarrollo de las prácticas agrícolas, se hace necesario el uso de agentes químicos como plaguicidas, los cuales permiten proteger a los cultivos, pero que a su vez pueden migrar hacia compartimentos ambientales como el suelo y el agua, tanto superficial como subterránea, provocando su contaminación (se estima que 99,9% de los plaguicidas usados en cultivos se incorporan al medio ambiente) (Pose y col., 2015).

El uso de plaguicidas está generalizado. Durante 2016, el consumo medio mundial de este tipo de productos fue de 2,68 kg ha<sup>-1</sup> de tierra cultivada (FAOSTAT, 2019). En la Unión Europea, durante 2017 se comercializaron 362.626 Tm de productos fitosanitarios, siendo España el país con el porcentaje más alto de ventas (72.118 Tm), seguido por Francia, Italia y Alemania (Ministerio para la Transición Ecológica, 2019) (MAPAMA, 2019). En la economía española, la agricultura es de gran importancia y existen comunidades autónomas con sistemas agrarios intensivos y tecnificados que permiten cumplir con las metas de producción, pero que también consumen los volúmenes más altos de plaguicidas, como son Canarias (69,1 kg ha<sup>-1</sup>), la región de Murcia (33,8 kg ha<sup>-1</sup>), la Comunidad Valenciana (27,3 kg ha<sup>-1</sup>) y La Rioja (23,4 kg ha<sup>-1</sup>) (Ministerio para la Transición Ecológica, 2018).

La D.O. Ca Rioja tiene una superficie de 65.001 ha de viñedo y una producción de 229 Tm de uva y 336 millones de litros de vino en 2018 (Consejo Regulador D.O. Ca Rioja, 2019). Estos datos avalan la importancia económica, social, cultural y medioambiental del sector vitivinícola en La Rioja. A su vez, esta viticultura requiere la aplicación de grandes cantidades de plaguicidas. Estos datos convierten a la D.O. Ca Rioja en un área de interés para evaluar la presencia de plaguicidas en aguas su-



Figura 1. Mapa de la D.O. Ca Rioja indicando los puntos de muestreo.

perficiales y subterráneas. Un estudio previo llevado a cabo en 2011 puso de manifiesto que los herbicidas fueron los compuestos detectados en concentraciones más elevadas (Herrero-Hernández y col., 2013), por lo que se decidió evaluar el estado actual de algunas de las muestras que presentaron una mayor contaminación y ver su evolución a lo largo de un ciclo de cultivo.

## Material y métodos

Para el presente estudio se seleccionaron los herbicidas que se detectaron en el estudio previo de 2011 y que correspondían a los más usados en los viñedos de la D.O. Ca Rioja de acuerdo con los datos facilitados por agricultores y distribuidores de fitosanitarios, así como algunos de nuevo uso en la zona, entre los que no se incluye el glifosato debido a la dificultad para analizarlo.

Los muestreos se llevaron a cabo en los meses de enero, junio y octubre de 2019, recolectándose un total de 23 muestras de agua en cada uno de ellos, en diferentes puntos de muestreo distribuidos a lo largo de La Rioja Oriental, según se muestra en la Figura 1; 18 muestras correspondieron a aguas subterráneas provenientes de manantiales y pozos privados con profundidades entre uno y diez metros, y cinco muestras correspondieron a aguas superficiales provenientes de los ríos Ebro, Leza, Iregua y Ega y del canal de Lodosa.

La determinación y cuantificación de los herbicidas se ha llevado a cabo a través de un método multiresiduo basado en el análisis mediante cromatografía líquida acoplada a espectro-

metría de masas con una etapa de pre-concentración mediante extracción en fase sólida (SPE-LC-MS), obteniéndose resultados fiables por debajo del nivel establecido por la Unión Europea para aguas de consumo humano con una precisión y una exactitud adecuadas.

## Resultados y discusión

La contaminación de las aguas naturales por herbicidas en la subzona vitivinícola de Rioja Oriental (D.O. Ca Rioja) se evaluó aplicando el método desarrollado y optimizado por los autores determinando las concentraciones residuales de los herbicidas y productos de degradación. En la Figura 2 se muestran los herbicidas detectados en cada punto de muestreo para cada uno de los tiempos de muestreo y en la Figura 3 el porcentaje de muestras donde no se ha detectado, o se han detectado cada herbicida en concentraciones por debajo y por encima del límite máximo establecido por la UE (0,1 µg L<sup>-1</sup>). Se observó que, de los catorce compuestos estudiados, cuatro herbicidas y cinco de sus productos de degradación no fueron detectados en ninguna de las muestras de agua analizadas en cada uno de los tres periodos de muestreo (etofumesato, pendimetalina, oxifluorfen, atrazina y sus cinco productos de degradación (DEHA, DIA, DIHA, HA, DEA)).

Los herbicidas que se detectaron en los tres periodos de muestreo fueron el fluometuron y la terbutilazina. Estos compuestos se suelen aplicar en formulaciones conjuntas que permite su aplicación simultánea en un único producto, que al combinar dos materias activas con distinto mecanismo

# transferencia tecnológica

| vid |

de acción aumenta la eficacia de la aplicación. La terbutilazina se detectó en el 34% de las muestras de enero y el 9% en junio y octubre, con una concentración máxima de 0,065  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; mientras que el fluometuron se detectó en el 17% de las muestras de enero y en el 4% de junio y octubre, con concentración máxima de 0,177  $\mu\text{g L}^{-1}$ . El otro compuesto que se detectó en los tres periodos de muestreo fue la hidroxiterbutilazina, que es un producto de degradación de la terbutilazina, encontrándose en el 22% de las muestras analizadas en enero, el 26% en junio y 17% en octubre; alcanzando una concentración máxima de 0,132  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Figura 3). Otro de los productos de degradación de la terbutilazina, la desetil-terbutilazina (DETbz), fue detectado en los meses de junio y octubre en el 13% y 4% de las muestras respectivamente, pero no excedió el límite establecido en ninguno de los casos.

Otro de los herbicidas que fue detectado en alguna de las muestras fue el metolacolor, el cual únicamente se detectó en el 26% de las muestras correspondientes al muestreo realizado en el mes de junio, pero no fue detectado en los meses de enero y octubre. Este herbicida suele aplicarse en otro tipo de cultivos como las patatas y el maíz y además tiene una vida media de 23 días en estudios de disipación en campo.

Los herbicidas estudiados se aplican generalmente en invierno, durante el periodo de reposo invernal del viñedo o a comienzos de primavera. Estos datos, junto a la movilidad de los compuestos aplicados, explican que la mayoría de las veces los herbicidas o sus productos de degradación se detecten en enero o junio.

La mayoría de los compuestos encontrados en las aguas analizadas se encuentran clasificados según el índice de GUS como lixiviables; es decir, presentan valores de dicho índice  $> 2.8$ ; únicamente la terbutilazina estaría clasificada como lixiviable transitorio (índice GUS = 2,73), lo cual indica que es probable encontrarlos en aguas subterráneas. Esto está de acuerdo con los resultados debido a que los dos herbicidas que excedieron el límite establecido por la UE fueron detectados en pozos de más de 3 m de profundidad. En lo que se refiere a las muestras

HERBICIDAS		ADE	ALD-2	ALDR-1	ALDR-2	ALF-1	ANLL	AUT -1	BAG-1	CLR-1	CLR-4	MRL	TDL-1	TDL-2	VBL	VDA-1	VN-1	Ebro Out	R. Ega	R. Iregua	R. Leta	C. Lodosa-1	ARN-1	ARN-2		
ENERO	DEHA																									
	DIA																									
	DIHA																									
	HA																									
	DEA																									
	HTbz																									
	DETbz																									
	Atrazina																									
	Fluometuron																									
	Terbutilazina																									
	Etofumesato																									
	Metolacolor																									
	Pendimetalina																									
	Ozifluorfen																									
JUNIO	DEHA																									
	DIA																									
	DIHA																									
	HA																									
	DEA																									
	HTbz																									
	DETbz																									
	Atrazina																									
	Fluometuron																									
	Terbutilazina																									
	Etofumesato																									
	Metolacolor																									
	Pendimetalina																									
	Ozifluorfen																									
OCTUBRE	DEHA																									
	DIA																									
	DIHA																									
	HA																									
	DEA																									
	HTbz																									
	DETbz																									
	Atrazina																									
	Fluometuron																									
	Terbutilazina																									
	Etofumesato																									
	Metolacolor																									
	Pendimetalina																									
	Ozifluorfen																									

Figura 2. Herbicidas detectados por muestra de agua con valores superiores a 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  (recuadro naranja),  $< 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  (recuadro azul) y no detectados (recuadro blanco) para cada uno de los periodos de muestreo en 2019.

analizadas, únicamente en cinco de ellas no fue detectado ningún herbicida en ninguno de los muestreos realizados. Estos puntos de muestreo corresponden a dos manantiales, una captación de aguas de suministro de uno de los pueblos, un sondeo y al río Ebro a su paso por el pueblo de Castejón (Figura 2). En el resto de las muestras analizadas se detectó al menos un herbicida en alguno de los periodos de muestreo.

La muestra en la que se detectó la mayor cantidad de herbicidas fue la TDL-1, que corresponde a un pozo excavado de unos 4 m de profundidad ubicado en un valle rodeado de gran cantidad de viñedos, en el que se encontraron el fluometuron y la terbutilazina junto con los productos de degradación de esta, la HTbz en enero y HTbz y DETbz en junio y en octubre. En el resto de las muestras de agua únicamente se detectó la presencia de uno o dos de los compuestos estudiados y en la mayoría de las ocasiones se trató de la

terbutilazina con uno de sus productos de degradación. En lo que se refiere al metolacolor, este herbicida fue detectado en muestras donde existía otro tipo de cultivos además del viñedo.

Solamente en dos de las muestras analizadas TDL-1 y BAG-1 se encontró alguno de los compuestos analizados en concentraciones superiores a  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  en el muestreo llevado a cabo en enero. En el resto de las muestras y en los otros periodos de muestreo ninguno de los compuestos detectados superó dicho valor.

## Comparativa respecto a los datos de 2011

Durante el estudio realizado en 2011, se tomaron muestras de agua en 41 puntos en Rioja Oriental, dentro de los que se encuentran los puntos señalados en el presente trabajo, a excepción de ARN-2, del cual no se obtuvo ninguna muestra en el estudio de 2011. De los catorce herbicidas objeto de estudio en 2019, se ana-

lizaron doce en 2011 (atrazina y sus productos de degradación DIA, DEA, DEHA, DIHA y HA, fluometuron, terbutilazina y sus productos de degradación DETbz y HTbz, etofumesato y metolacloro).

Durante el muestreo realizado en el mes de junio de 2011, se detectó al menos un plaguicida en el 95% de las muestras; la única muestra en la que no se detectó algún herbicida de los analizados fue en la del río Iregua. Todos los herbicidas analizados superaron la concentración máxima establecida en al menos una de las muestras, a excepción de los productos de degradación DEHA, DIHA HA, y HTbz, los cuales no se detectaron en ningún punto de muestreo (Figura 4).

Especialmente llamativo es el caso de la atrazina y de sus productos de degradación DIA y DEA. Este herbicida fue prohibido en la Decisión de la Comisión de la UE del 10 de marzo de 2004, a pesar de lo cual, en el muestreo llevado a cabo en 2011 todavía se detectó su presencia en un número considerable de muestras, en el 50%, 41% y 5% de las muestras respectivamente, en concentraciones superiores a  $0,1\mu\text{g L}^{-1}$  para una de las muestras; concentraciones muy inferiores a las de la terbutilazina. En el muestreo llevado a cabo en 2019 no se ha detectado la presencia de atrazina y sus productos de degradación DIA y DEA. Este hecho pone de manifiesto cómo es necesario que transcurran una serie de años para que compuestos prohibidos dejen de detectarse en las aguas subterráneas.

Algo similar se espera que suceda con la terbutilazina. Este herbicida fue el compuesto que se detectó en el mayor número de muestras (91%) en el muestreo llevado a cabo en 2011, superando el límite permitido en el 30% de ellas. En el transcurso de estos años, ha sido prohibida la aplicación de terbutilazina, con lo cual cabría esperarse una reducción tanto del número de muestras donde se detecta como de la concentración máxima encontrada. Este herbicida presentó una reducción considerable en junio de 2019, ya que sólo se detectó en el 9%, y en ninguna muestra se encontró por encima de  $0,1\mu\text{g L}^{-1}$  (Figura 4). Esta reducción también se ha puesto de manifiesto tanto en el porcentaje como en las concentraciones máximas

encontradas para sus productos de degradación.

El resto de los herbicidas incluidos en este estudio también redujeron su presencia en porcentajes considerables: fluometuron (28%) y metolacloro (15%), los cuales no superaron el valor de  $0,1\mu\text{g L}^{-1}$  en ninguna de las muestras en junio de 2019 (Figura 4).

En el estudio realizado en 2011 la concentración máxima registrada correspondió a la terbutilazina ( $6,174\mu\text{g L}^{-1}$ ) y al fluometuron ( $2,473\mu\text{g L}^{-1}$ ). Además, todos los compuestos detectados superaron la concentración máxima permitida en alguna de las muestras, mientras que en junio de 2019 ninguno excedió los  $0,1\mu\text{g L}^{-1}$ , lo cual evidencia un uso más racional de los herbicidas dentro de la región o una sustitución de los herbicidas empleados por otros diferentes a los incluidos en el presente trabajo.

## Conclusiones

El análisis de 23 muestras de agua naturales provenientes de la región vitivinícola de La Rioja Oriental permitió la detección de tres herbicidas, terbutilazina, fluometuron y metolacloro, en al menos una de las muestras analizadas en los diferentes periodos de muestreo junto con dos de los productos de degradación de la terbutilazina, la desetil terbutilazina y la hidroxiterbutilazina, siendo este último el compuesto de-

tectado en mayor concentración en 2019.

Los resultados ponen de manifiesto una contaminación de las aguas subterráneas ya que los puntos TDL-1 y BAG-1, que corresponden a pozos excavados de unos 4 metros de profundidad, presentan el mayor número de compuestos encontrados y las

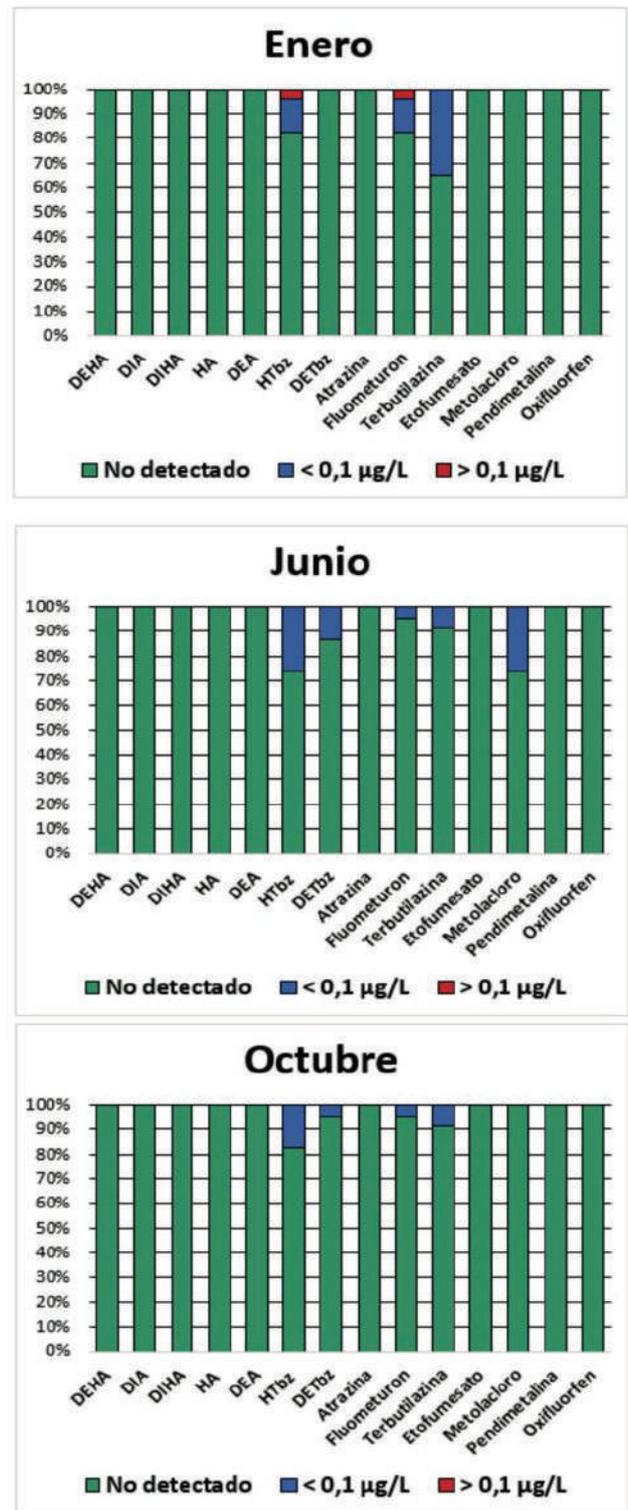


Figura 3. Distribución de herbicidas en las muestras de agua en 2019.

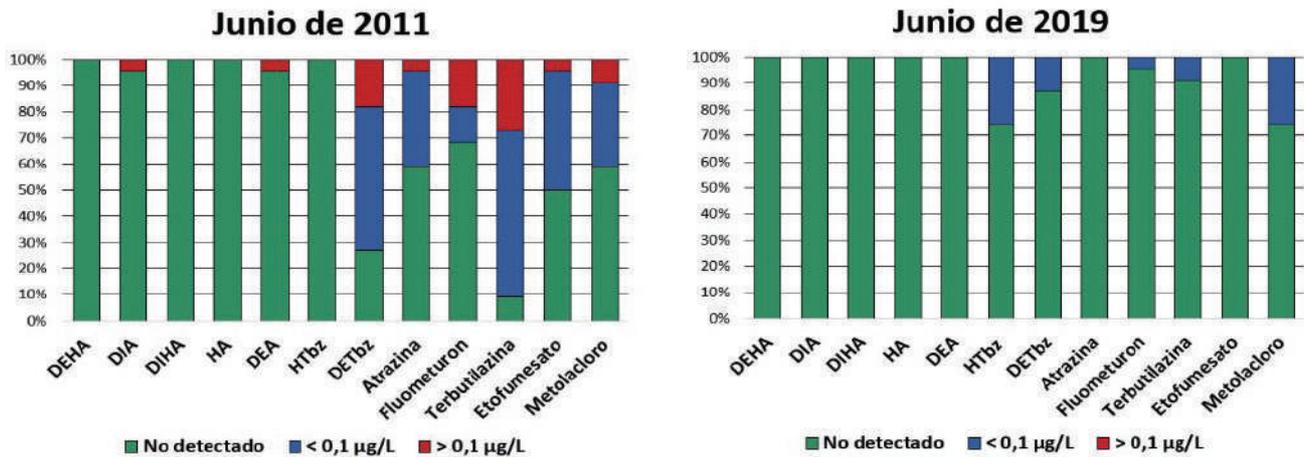


Figura 4. Comparativa de la distribución de herbicidas en las muestras de agua en junio de 2019 respecto a junio de 2011.

concentraciones más elevadas.

Se ha confirmado la desaparición de la atrazina dentro de la zona de estudio, debido a que no fue detectado este compuesto ni ninguno de sus productos de degradación en ninguno de los puntos de muestreo de 2019.

Se evidencia una disminución significativa en las concentraciones individuales de los herbicidas analizados respecto al muestreo realizado en 2011, lo cual pone de manifiesto que dentro de la subzona de La Rioja Oriental se ha racionalizado la aplicación de herbicidas hacia una viticultu-

ra más sostenible, económicamente rentable y compatible con una mayor calidad ambiental.

### Summary

The presence of some of the most commonly used herbicides (including some of its degradation products) has been evaluated during the last decade. Twenty-three samples of natural waters (surface and ground water) were taken from vineyard areas within the Rioja Oriental region (DOCa Rioja) and were analyzed using a multi-waste method based on solid phase extraction and high performance liquid chromatography coupled to a mass spec-

trometry detector (SPE-HPLC-MS). The herbicides terbutylazine, its degradation product hydroxy and fluometuron were the compounds detected mostly in the three sampling periods. Individual concentrations greater than  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  were detected for two of the herbicides analyzed in January. Only one of the analyzed samples detected more than three herbicides in each of the sampling periods. Comparing with the data recorded for water samples during the year 2011, a considerable decrease was observed in both the number of compounds and the concentrations detected. Reduction that may be associated with a more rational and sustainable use of herbicides by farmers.

### Bibliografía

- ! Agrawal, A., Pandey, R.S., & Sharma, B. (2010). Water Pollution with Special Reference to Pesticide Contamination in India. *Journal of Water Resource and Protection*, 2, 432-448.
- Herrero-Hernández, E., Andrades, M. S., Álvarez-Martín, A., Pose-Juan, E., Rodríguez-Cruz, M.S., y Sánchez-Martín, M. J. (2013). Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *Journal of Hydrology*, 486, 234-245.
- Ministerio para la transición Ecológica. «Perfil Ambiental de España 2017.» Madrid, 2018.
- Ministerio para la transición Ecológica. «Perfil Ambiental de España 2018.» Madrid, 2019.
- Pose-Juan, E., Sánchez-Martín, M.J., Andrades, M.S., Rodríguez-Cruz, M.S., y Herrero-Hernández, E. (2015). Pesticide residues in vineyard soils from Spain: Spatial and temporal distributions. *Science of The Total Environment*, 514, 351-358.
- Páginas web**
- Consejo Regulador D.O. Ca Rioja. *Denominación de Origen Calificada Rioja*. 2019. <https://www.riojawine.com> (último acceso: 23 de abril de 2019).
- EUROSTAT. *euostat Statistics Explained*. enero de 2019. <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained> (último acceso: 17 de enero de 2020).
- FAO. *FAOSTAT*. 15 de Noviembre de 2019. <http://www.fao.org/faostat/en/#data> (último acceso, 20 de Diciembre de 2019).
- ONU. *Objetivos de Desarrollo Sostenible*. 2019. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/> (accedido em 20 de diciembre de 2019).
- MAPAMA. *Estadística anual de consumo de productos fitosanitarios y Estadística quinquenal de utilización de productos fitosanitarios en la Agricultura*. 2017. <https://www.mapa.gob.es> (último acceso: 11 de abril de 2019).
- MAPA. *Agricultura Ecológica. Estadísticas 2018*. [https://www.mapa.gob.es/es/alimentacion/temas/produccion-ecologica/estadisticas-pe2018\\_tcm30-513741.pdf](https://www.mapa.gob.es/es/alimentacion/temas/produccion-ecologica/estadisticas-pe2018_tcm30-513741.pdf) (último acceso enero 2020).
- Normativas**
- Diario Oficial de las Comunidades Europeas L 330/32. Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.
- Diario Oficial de la Unión Europea L 372/19. Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de diciembre de 2006, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.