

FORO DEL OLIVAR Y EL MEDIO AMBIENTE: OLI-43

## SEGUIMIENTO A LARGO PLAZO DE HERBICIDAS DEL OLIVAR EN LA CUENCA DEL GUADALQUIVIR

M<sup>a</sup> Carmen Hermosín, Miguel Real, M<sup>a</sup> Jesús Calderón, Juan Cornejo

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. CSIC. Apartado 1052. 41080 Sevilla, [mchermosin@irnase.csic.es](mailto:mchermosin@irnase.csic.es)

### RESUMEN

Este trabajo resume las concentraciones de los herbicidas más empleados en el olivar andaluz en 10 puntos de aguas superficiales y 9 subterráneas de la cuenca del Guadalquivir, durante los años 2002-2003 y 2005-2010, con 2-4 campañas de muestreo anuales. Los resultados muestran la presencia de simazina, diuron y terbutilazina de 2002 a 2008, y estos juntos con oxyfluorfen y diflufenican en 2009-10. Atrazina no se detectó en cantidades cuantificables en ningún caso. Las concentraciones, elevadas en algunos casos, disminuyen muy lentamente a lo largo de los años; en primer lugar por las fechas de prohibición de los dos primeros (2002) y tras una larga campaña de formación e información llevada a cabo por la administración regional. En un mismo año, las concentraciones más altas coincidían con los eventos de lluvias cercanos a la aplicación de los herbicidas en olivar (Octubre-Febrero), con repetidos picos máximos en Diciembre y algo menores en Marzo-Abril. En aguas subterráneas la distribución a lo largo del año es algo más heterogénea tanto geográfica como temporalmente pero los valores más altos suelen darse en fechas posteriores, aunque también se observan algunos en Diciembre. Las concentraciones parecen asociadas tanto al periodo de aplicación, que coincide con las lluvias, como al tipo de molécula del producto activo, fundamentalmente su vida media, solubilidad en agua y dosis de aplicación. La contaminación en las aguas superficiales está asociada a fenómenos de arrastre o escorrentía, mientras que en las subterráneas a puntos de alta concentración de olivar y a la geología del territorio que facilite un flujo preferente. La disminución del nivel de herbicidas observada en las aguas superficiales a lo largo de los años, sugiere lo acertado de las medidas tomadas por la administración así como el buen hacer de los agricultores, aunque no permitan bajar la guardia.

**Palabras clave:** *aguas superficiales, aguas subterráneas, arrastre, atrazina, contaminación, cuenca Guadalquivir, diflufenican, diuron, escorrentía, herbicidas, lixiviación, olivar, oxyfluorfen, terbutilazina, Andalucía,*

### INTRODUCCIÓN

La producción olivarera está históricamente ligada a la región Mediterránea de forma que más del 95% del cultivo de olivar mundial está situado en países del Mediterráneo (Gómez 2005). En Andalucía, con algo más de 1.500 Has de olivos, este cultivo representa el 30% de toda su superficie cultivable (Consejería de Agricultura y Pesca 2007). En los últimos 15 años la PAC ha incentivado la producción motivando la intensificación del sistema productivo (Metzidakis et al.1996), de forma que la producción olivarera en el sur de España se ha incrementado en más de un 30% en los últimos diez años. Esto se ha hecho básicamente aumentando el empleo de fertilizantes, plaguicidas y agua, lo que ha dado lugar a negativas consecuencias medioambientales que afectan principalmente, no solo la escasez de agua, sino a su calidad (De Graff y Eppink 1999, Gómez 2009, Hermosin et al.2009). El principal proceso por el que llegan los pesticidas de uso agrícola a las aguas son los procesos de escorrentía y lixiviado o percolación, que se agravan cuando los cultivos intensivos, como es el caso del olivar en Andalucía, se concentran zonas a modo de monocultivo, en terrenos con pendientes y suelos pobres o ligeros (Hermosín y Cornejo 2009). Todos recordamos los episodios relacionados con la presencia de herbicidas en olivar que se produjeron los años 2001-2004 en diversos pantanos de Andalucía y que provocaron una gran alarma social. Estos hechos fueron la causa que dieron lugar a la retirada de algunas materias activas en el 2002 (atrazina y simazina) y en el 2009 (diuron y limitación en terbutilazina) por parte de Junta de Andalucía que además diseñó un programa intensivo de cursos y jornadas sobre las buenas prácticas en el manejo de plaguicidas y otras técnicas de cultivo con especial incidencia en los pueblos olivareros de Córdoba, Jaén, Granada, Málaga y Sevilla. Esto se hizo principalmente desde la Consejería de Agricultura y Pesca, tanto a través del programa propio como con el programa de Calidad del Aceite de Oliva, y canalizado por el IFAPA y las

OPAs. Por ello es de una gran importancia el estudio de los niveles de herbicidas en el olivar, así como su seguimiento y evolución a largo plazo, ya que puede permitir valorar la eficacia de estas medidas o el diseño de nuevos sistemas de corrección.

Existen estudios de la presencia de pesticidas en España y alguno en Andalucía (Carabias et al. 2003, Tarazona et al. 2003, Belmonte Vega y col., 2005, Claver et al. 2006, Sánchez-Camazano et al. 2005), en pocos casos están enfocados a un solo cultivo (Tarazona et al. 2003, Sanchez-Camazano et al. 2005, Hildebrandt et al. 2008) y llama un poco la atención la escasez de datos respecto al olivar en España, dada la importancia de este cultivo en nuestro país, especialmente en Andalucía. Esta escasez de datos no solo afecta a la literatura científica, sino a otros niveles de conocimiento o divulgación científico-técnica. Si existen algunos artículos, monografías y libros que hablan de los procesos que afectan a los herbicidas usados en el olivar y que incluyen recomendaciones de buenas practicas agrícolas (Metzidiakis et al. 2008, Pastor et al. 1997, JA Gomez 2009), pero muy pocos de ellos (Hermosín et al. 2009) incluyen datos concretos sobre presencia en aguas de herbicidas en olivar y aún menos a nivel de cuenca y a largo plazo. En este aspecto hay que destacar los estudios del grupo del Prof. D. Barceló del ICRA-CSIC (Hildebrandt et al. 2008) en relación con los herbicidas de la vid en tres cuencas (Duero, Miño y Ebro) y otro muy reciente de Palma et al. (2009) localizado en un único pantano del sur de Portugal. En este ultimo artículo se destaca precisamente que aquellos herbicidas que presentan los niveles máximos son los empleados en olivar y vid, los más abundantes en la zona. Pero estos estudios han monitorizado solo dos años, lo que no suele incluir la variabilidad climática asociada a estudios de largo plazo.

En este trabajo se resumen los resultados del seguimiento de las concentraciones de diversos herbicidas del olivar en distintos puntos de la cuenca del Guadalquivir, llevados a cabo por nuestro grupo (PAIDI AGR264, antes RNM124) en el IRNAS durante el periodo 2002-2003 mediante contrato con Syngenta y del 2005-2010 mediante diferentes proyectos del Plan Nacional (AGL04-05818, AGL05-05063, AGL07-65771) y Junta de Andalucía (CAO01-010, PE-AGR06-565, PE-AGR07-03077). El objetivo global de estos proyectos ha sido estudiar los procesos asociados a la dinámica de los plaguicidas de olivar y otros cultivos de Andalucía en el sistema suelo-agua y el desarrollo de herramientas para minimizar sus efectos adversos, pero han permitido a la vez mantener este estudio continuado de seguimiento de herbicidas del olivar durante este largo periodo tiempo. El análisis de estos resultados que aquí se aborda permite valorar las causas de la presencia de estos plaguicidas en las aguas y también ver el efecto que las diversas medidas tomadas por la administración (prohibiciones o limitaciones de diversas materias activas e intensificación de cursos y jornadas con recomendaciones de manejo de cultivo) pudieran tener en la evolución de contaminación difusa de las aguas. Se interpretan los resultados en base principalmente a sus niveles y evolución a lo largo de cada año y a lo largo de los años monitorizados, apreciando los posibles procesos que han dado lugar a su presencia.

## MATERIALES Y METODOS

*Área y campañas de muestreo.* Los distintos puntos de muestreo tanto de aguas superficiales como subterráneas están distribuidas a lo largo del valle del Guadalquivir, en este río, en el Genil, Blanco y Corbones y en dos pantanos Íznajar y Retortillos. Se distribuyen en las provincias de Jaén, Córdoba, Granada, Málaga y Sevilla y en zonas donde el olivar era el cultivo mayoritario y en total son 10 puntos superficiales y 9 subterráneas. No obstante, en algunos puntos también se encontraban otros cultivos como cítricos, cereales, maíz, girasol o vid, pero siempre minoritarios frente al olivar. Las tomas de muestras se realizaban en relación a las épocas de aplicación y lluvia (Noviembre-Diciembre y Febrero-Abril), además de una al final del verano (Agosto-Septiembre) y distribuidas en 3-5 campañas anuales. Las muestras una vez recogidas se guardaban en botes de cristal ámbar y se conservaban a 4°C por un periodo máximo de diez días.

*Análisis de herbicidas en aguas.* Los herbicidas analizados son los que se muestran en la Tabla 1 y que son los más empleados durante los años de estudio en Las muestras eran analizadas por cromatografía líquida de alta resolución, previa concentración mediante extracción en fase sólida (Cartuchos Supelclean ENVI-18 SPE de Supelco), en un equipo Waters 600 con inyector automático, columna Nova-Pak C18 cartridge column (3.9 x 150 mm) y detector diodo-array (996 Waters, Milford, MA). La elución en gradiente acetonitrilo-

agua de 85-15 a 100% acetonitrilo al final de cada muestra (40min), inyección de 25 µl y 225 nm para triazines y 250 nm para diuron. Oxifluorfen y Diflufenican fueron analizados únicamente en las campañas 2009 y 2010 cuando se empezó a intensificar su aplicación en el olivar y se utilizó cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (SCAI de la UCO) que permitía determinar concentraciones más bajas, sin necesidad de preconcentración de las muestras.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Europa fija los límites residuos para aguas potables de plaguicidas individuales en 0.1ppb y 0.5 ppb para la suma de ellos (European Comisión 2006). El total de muestras analizadas a lo largo de estos años se acercan a 600 y podemos decir que sobrepasan el primer límite en bastantes casos 2-10% y más en los primeros años que en los últimos y en puntos concretos asociados a la intensidad de cultivo en la zona circundante. En general en las aguas tanto superficiales como subterráneas, en estas con menos regularidad, las concentraciones más altas se encontraban en los meses cercanos a la época de aplicación (Octubre-Diciembre o Febrero-Abril) y coincidiendo con episodios de lluvias abundantes. La cantidad de lluvia caída no produce un efecto de dilución, sino que este se ve enmascarado por el mayor arrastre superficial de herbicidas, produciendo mayores concentraciones.

Las Figuras 1 y 2 muestran la evolución de las concentraciones de herbicidas a lo largo del año y los 6 primeros años en dos puntos de aguas superficiales y con los herbicidas más empleados en esa época. Los datos de lluvia están tomados o han sido suministrados por la AEMET. Se observan que las mayores concentraciones coinciden, una con la toma inmediatamente posterior al periodo de aplicación para la recolección de Octubre a Diciembre, y tras a una gran cantidad de lluvia, y otra, no ya tan alta ni tan constante, en la época de primavera donde vuelven a coincidir aplicación y lluvia. El diurón, que se aplica a dosis más alta y es más soluble en agua y más persistente en suelo (Tabla 1), alcanza siempre más altas concentraciones que la terbutilazina en Diciembre, pero casi siempre ocurre lo contrario en primavera. Esto sugiere que las características de la molécula activa, principalmente vida media, solubilidad en agua y dosis, parecen influir su presencia en aguas, tanto como la lluvia siguiendo al periodo de aplicación. Las concentraciones en Montoro son más altas, en algunos años casi preocupantes, que en Marchena debido a que en esta última zona hay menos pendiente, la escorrentía es por tanto menor y ya se mezcla el olivar con otros cultivos, por lo que también aparecen concentraciones más elevadas de simazina y su presencia es más continuada a lo largo de algunos años.

En las Figuras 3 y 4 se muestran los datos correspondientes a dos puntos de aguas subterráneas y aunque en algunos años presentan la misma evolución con máximos en invierno y primavera, pero el comportamiento anual no es tan homogéneo como en las superficiales. Llama la atención que el punto de Gútar presente concentraciones de terbutilazina 50 veces superior a la permitida para el agua potable, especialmente en Diciembre.

Finalmente las Figuras 5 y 6 muestran la evolución de las medias anuales en superficiales y subterráneas respectivamente, a lo largo de los años estudiados; en este caso y para los años 2009-10 se incluyen los herbicidas oxifluorfen y diflufenican que vinieron a sustituir las limitaciones impuestas a la terbutilazina y la prohibición de diurón. En las superficiales se observa una disminución clara de las concentraciones individuales y totales a lo largo de los años estudiados lo que se puede interpretar como el éxito del esfuerzo en cursos y jornadas realizado desde la administración regional a través del IFAPA, las OPAs y otras asociaciones agrarias. En efecto y tras los eventos de altos residuos de herbicidas detectados en los pantanos de Iznajar y Retortillo en 2001-2003, aumentaron hasta más de diez veces, los cursos de Aplicador de Plaguicidas en las localidades donde abundaba el cultivo del olivar y las Jornadas de Divulgación sobre buenas prácticas en el manejo del olivar (CAP 2002-2004, IFAPA, 2004-2006). Por otra parte también a la sustitución de materias activas que impliquen menor vida media, dosis y solubilidad en agua, como el caso de la eliminación de diurón e introducción de oxifluorfen y diflufenican, ha sido una medida acertada. Sin duda la gran disminución experimentada. Sin duda la gran disminución observada los dos últimos años, debe estar también asociada al aumento de la adhesión de agricultores a las medidas de ecocondicionalidad, especialmente las coberturas vegetales.

En el caso de las aguas subterráneas la evolución es más lenta y menos patente en los primeros años 2002-2006, con un mínimo en el 2007, coincidiendo con menor lluvia, pero que vuelve a subir en 2008, de nuevo con la lluvia. Los dos últimos años sí muestra una clara mejoría. Destaca a partir del 2008 la alta concentración de terbutilazina debida fundamentalmente a la fuente de Gútar, tal como se muestra en la Tabla 2, que con una alta descarga de 150 l/ min., correspondiente al acuífero kárstico de Sierra Gorda, situada debajo de una zona sembrada de olivar como monocultivo y cuya geología ha de permitir lixiviación por flujo preferente. Esto parece confirmarse por la última medida en la Tabla 2, que tras las fuertes lluvias de Enero-Marzo del 2011, han permitido una dilución de 1000 veces.

Estos resultados sugieren que, aunque ha habido una mejora clara de la contaminación tanto de aguas superficiales y subterráneas en los primeros años monitorizados, seguidos de un estancamiento y de una clara mejora en los dos últimos años, sin duda se debería seguir haciendo un esfuerzo por divulgar las buenas prácticas agrícolas en el olivar (cubiertas vegetales, adición de residuos, dosis reguladas, etc...), ya que aunque se observa un cierto éxito de las mismas, aún queda mucho que mejorar. Por otra parte la investigación y desarrollo de nuevas moléculas, productos naturales y sistemas y prácticas sostenibles, está casi asegurada por parte de las grandes compañías y de las distintas Instituciones Públicas que tienen buenos grupos que se dedican a ello, especialmente en Andalucía (CSIC, IFAPA y Universidades Andaluzas).

## CONCLUSIONES

Las medias anuales muestran un decrecimiento en general a lo largo de los años, más claramente en las superficiales que en las subterráneas, lo que parece poner en valor el esfuerzo hecho, especialmente en el periodo 2002-2005 y posteriormente en 2009, por la administración andaluza en el cambio de materias activas. Este cambio tarda en ser asumido por los agricultores como lo demuestran los niveles de simazina y terbutilazina en algunos puntos los años siguientes a su prohibición y limitación. A más largo plazo la divulgación del buen manejo de plaguicidas en general y de herbicidas en el olivar en particular, través del IFAPA y las OPAs durante los años 2002-2006, mediante la intensificación de cursos y jornadas, parecen haber dado resultado con una gran disminución de las concentraciones globales en las aguas superficiales a lo largo de los 8 años monitorizados. Estos resultados confirman que la contaminación difusa en las aguas superficiales y subterráneas, es producida por escorrentía y lixiviación y en el olivar va asociada, tanto a la práctica agrícola de aplicación y coincidencia con la época de lluvia, como a la naturaleza de la molécula activa, especialmente su vida media en campo, dosis y solubilidad en agua. No obstante también sugieren que debe continuarse incentivando medidas de buenas prácticas agrícolas, a fin de disminuir aún más el nivel de herbicidas en las aguas de la Cuenca del Guadalquivir.

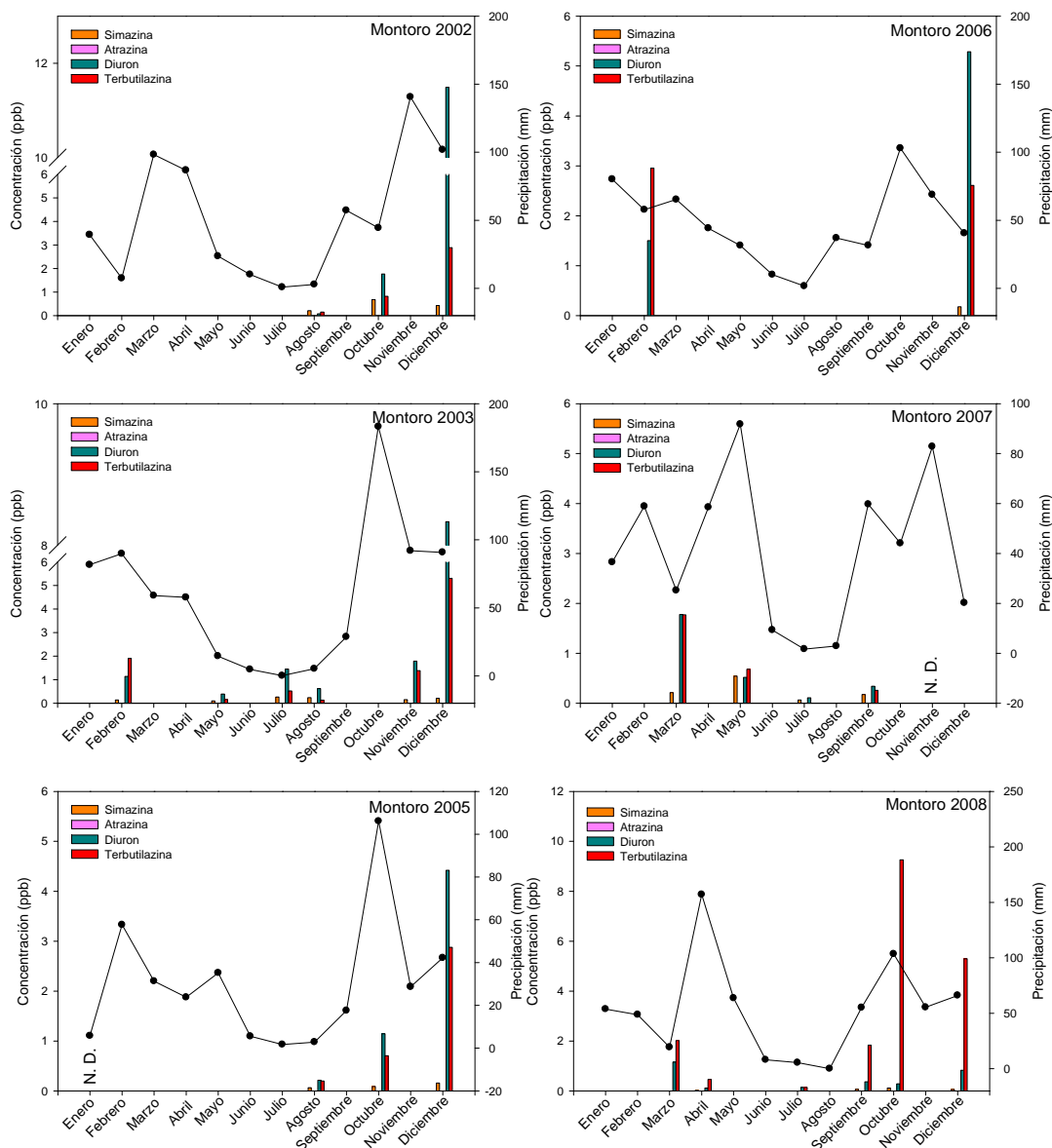
## AGRADECIMIENTOS

Financiado por Syngenta 2002-03, MCINN AGL04-05818, AGL05-05063, AGL07-65771 y Junta de Andalucía CAO01-010, PE-AGR06-565, PE-AGR07-03077 y RMN-124 (ahora AGR-264).

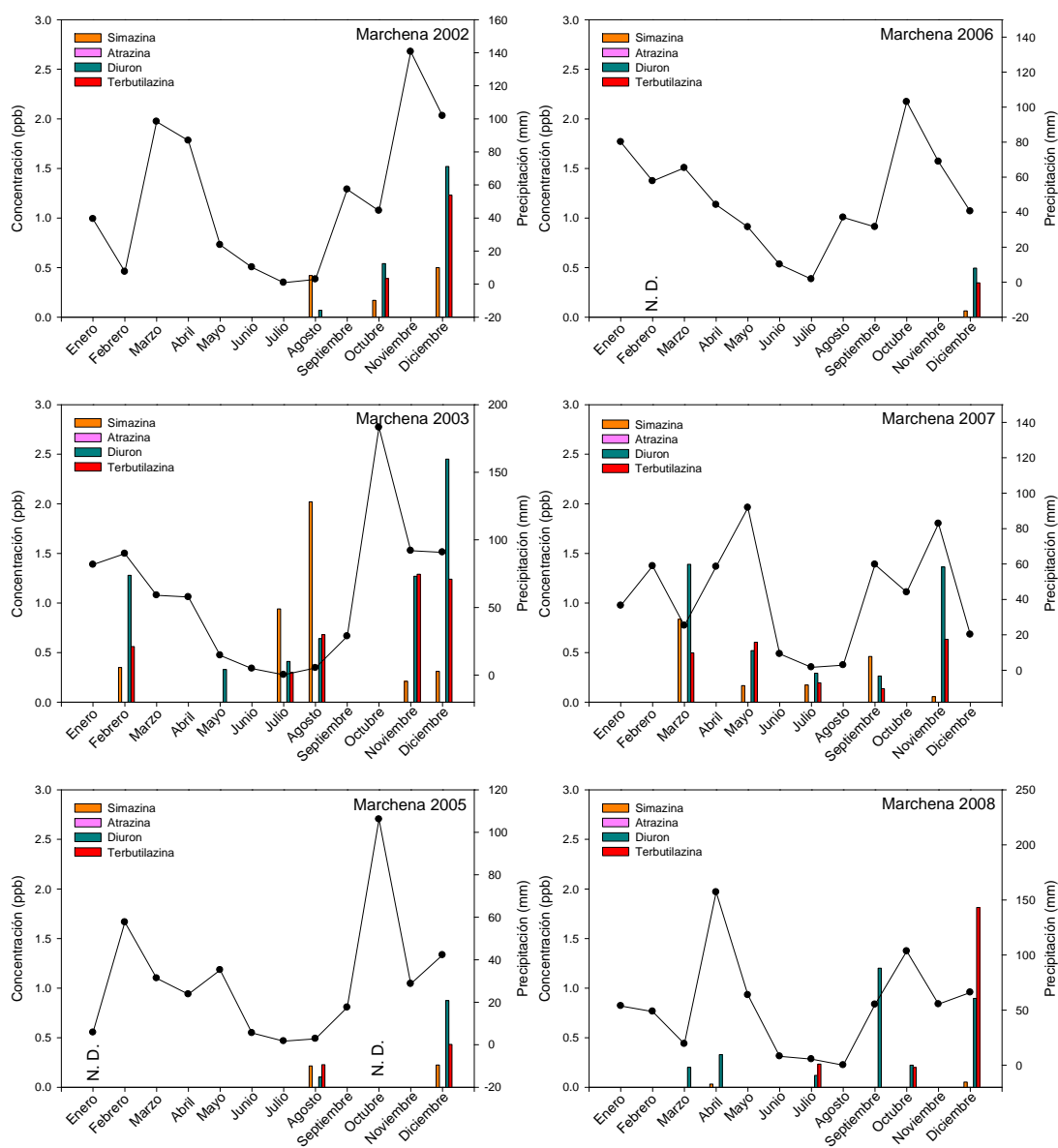
## BIBLIOGRAFÍA

- Arias-Estevez M, Lopez-Periago E, Martinez-Carballo , Simal-Gandara, J., Mejuto JC & Garcia-Rio. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soil and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environm.* 123:247-260
- Bermudez-Couso A, Arias-Estevez M, Novoa-Muñoz JC, Lopez-Periago E, Soto-Gonzalez B & Simal-Gandara j. 2007. Seasonal distribution of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards. *Water Res.* 41, 415-4525
- Belmonte Vega, A., Garrido Frenich, A, Martínez Vidal, J.L. 2005. Monitoribg of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 538, 117-127

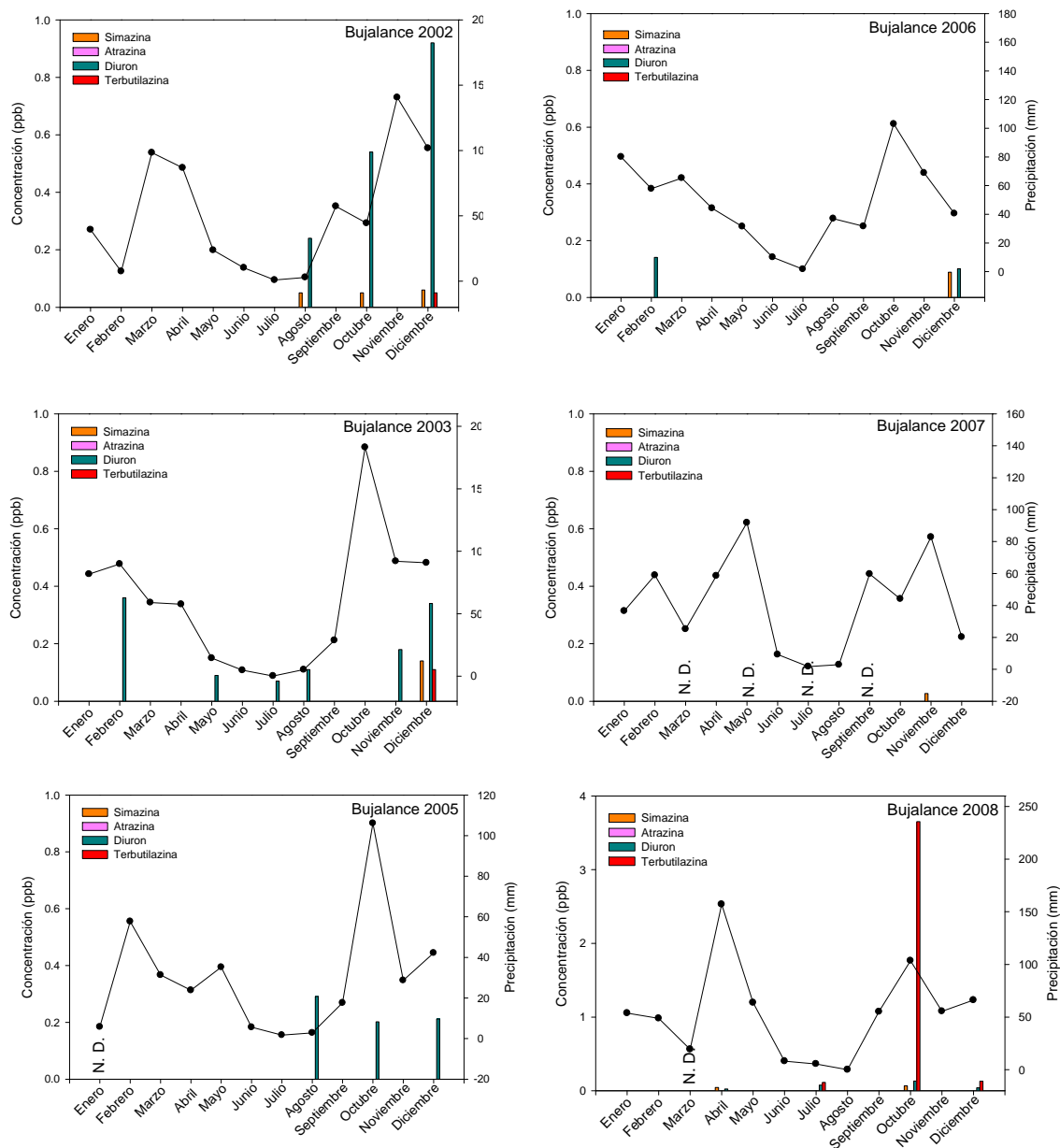
- Carabias R, Rodriguez E, Fernandez E, Calvo L, Sanchez FJ. 2003. Evolution over time of the agricultural pollution of waters in an area of Salamanca and Zamora (Spain). *Water Res.* 37, 928-938
- Claver A, Ormad P, Rodriguez L, Ovelleiro JL. 2006. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere* 64, 1337-1443.
- Consejería de Agricultura y Pesca, Junta de Andalucía. Memorias 2002-2004.
- De Graff J., Eppink LAAJ. 1999. Olive oil production and soil conservation in Southern Spain in relation to EU Subsidy policies . *Land Uses Policy* 6: 259-267
- Gomez J.A. 2005. Assessment of land degradation in project olive area with on- and off-site effects. OLIVERO Working Paper N 6 ([www.olivero.info](http://www.olivero.info))
- Gómez JA. 2009. Sostenibilidad de la Producción de Olivar en Andalucía. Junta de Andalucía-Consejería de Agricultura y Pesca.
- Gomez JA, Guzman MG, Giraldez JV, Fereres E. 2009. The influence of cover crops and tillage on water and sediment yield and on nutrient and organic matter losses in an olive orchard on a sandy loam soil. *Soil & Tillage Research* 106: 137-144
- Hermosin MC, Rodriguez-Lizana A, Cornejo J., Ordoñez-Fernandez R. 2009 *Efecto del uso de agroquímicos en Olivar sobre la calidad de las aguas*. En: Sostenibilidad de la producción de olivar en Andalucía (JA Gomez-Calero, Coord). Capítulo 4, pp.87-108 ,2009. Junta de Andalucía –CAP
- IFAPA. Memorias 2004-2006.
- Metzidakis I, Martinez-Vilela A, Castro-Nito G and Basso B. 2008. Intensive Orchards on sloping land: good water and pest management are essential. *J. Environm. Management* 89, 120-128
- Palma P, Kuster M, Alvarenga, P, Palma VL, Fernandes RM, Soares AMVM, Lopez de Alda MJ, Barceló D, Barbosa IR. 2009. Risk assessment of representative and priority pesticides in surface water of the Alqueva reservoir (South Portugal) using on-line solid phase extraction-liquid chromatographic-tandem mass spectrometry. *Environm. Internat.* 35, 545-551
- Saavedra M y Pastor M. 1996. Weed population in olive groves under non-tillage and conditions of rapid degradation of simazine. *Weed Res.* 36, 1-14.
- Sanchez-Camazano M, Lorenzo LF & Sanchez-Martin MJ. 2005. Atrazine Inputs to surface and ground-waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla-Leon Region, Spain. *Environm. Monitoring & Assessment* 105:11-24
- Tarazona C, Carrasco JM, Sabater C. 2003. Monitoring of rice pesticides in aquatic system of natural park of Albufera, Valencia, Spain: Hazard Evolution. XII Symposium on Pesticide Chemistry, pp. 727-73



**Figura 1.** Evolución de las concentraciones de los herbicidas Simazina, Atrazina (no se detectó en cantidad cuantificable en ningún caso), Diurón y Terbutilazina a lo largo de cada año en el punto de toma de muestra de agua superficial en el Río Guadalquivir en Montoro. También se representa la precipitación media mensual recogida en la Cuenca (ND= no detectable y NM= No muestreado).

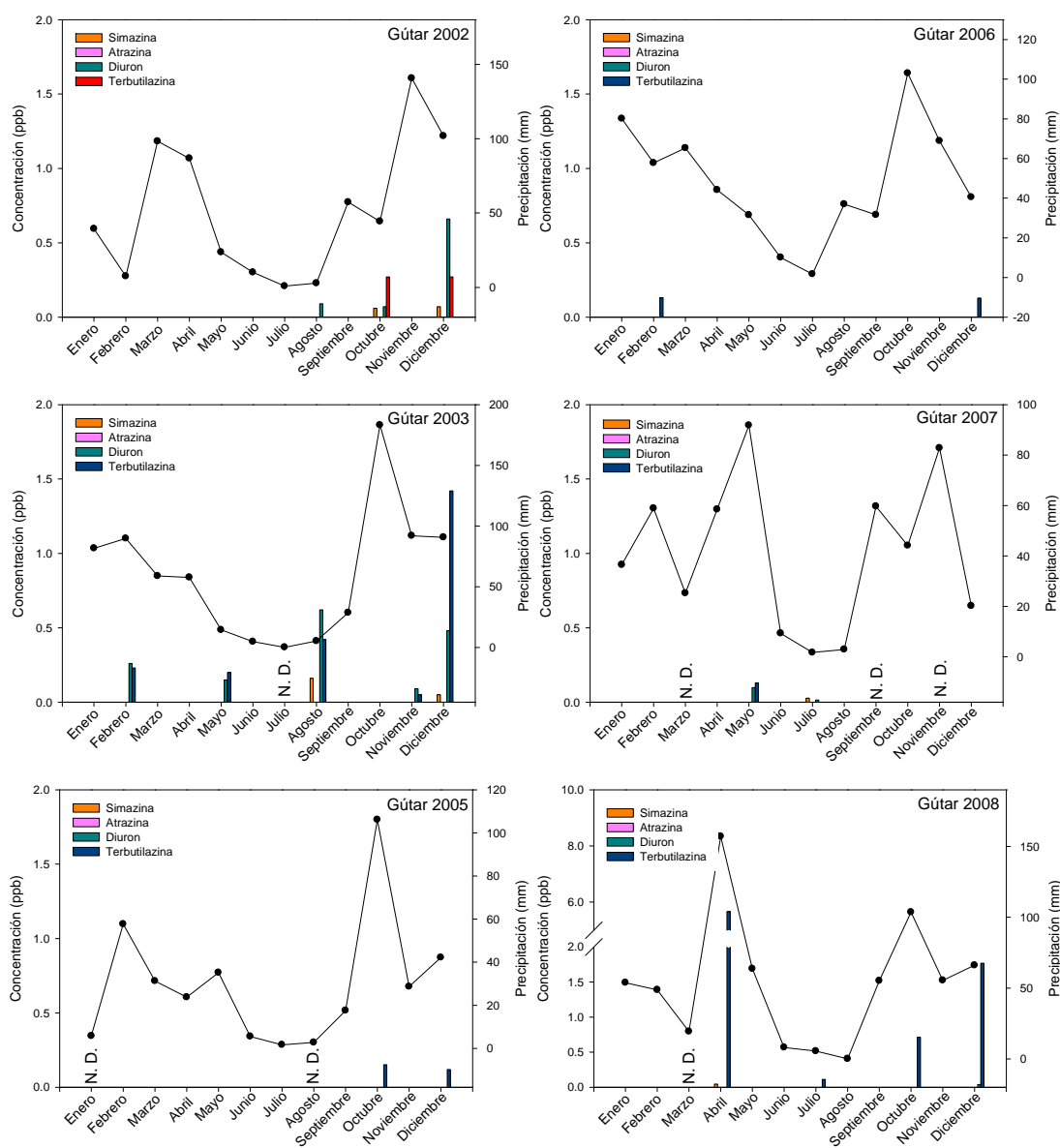


**Figura 2.** Evolución de las concentraciones de los herbicidas Simazina, Atrazina (no se detectó en cantidades cuantificables en ningún caso), Diurón y Terbutilazina a lo largo de cada año, en el punto de toma de muestra de agua superficial en el Río Corbones en Marchena. También se representa la precipitación media mensual recogida en la Cuenca (ND= no detectable y NM= No muestreado).

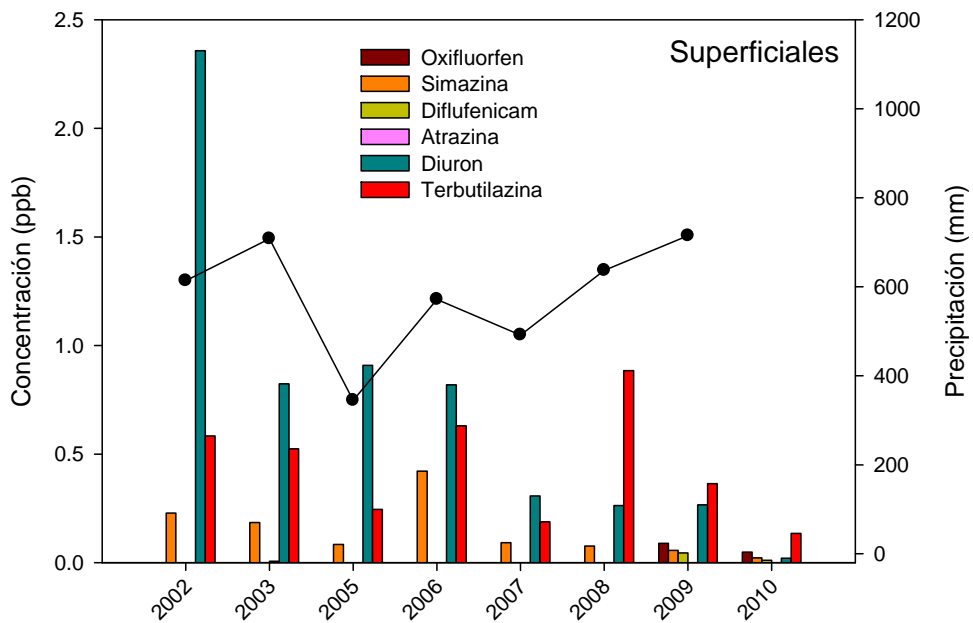


**Figura 3.** Evolución de las concentraciones de los herbicidas Simazina, Atrazina (no se detectó en cantidades cuantificables en ningún caso), Diurón y Terbutilazina a lo largo de cada año, en el punto de toma de muestra subterránea (pozo en finca) de Bujalance. También se representa la precipitación media mensual recogida Cuenca (ND= no detectable y NM= No muestreado).

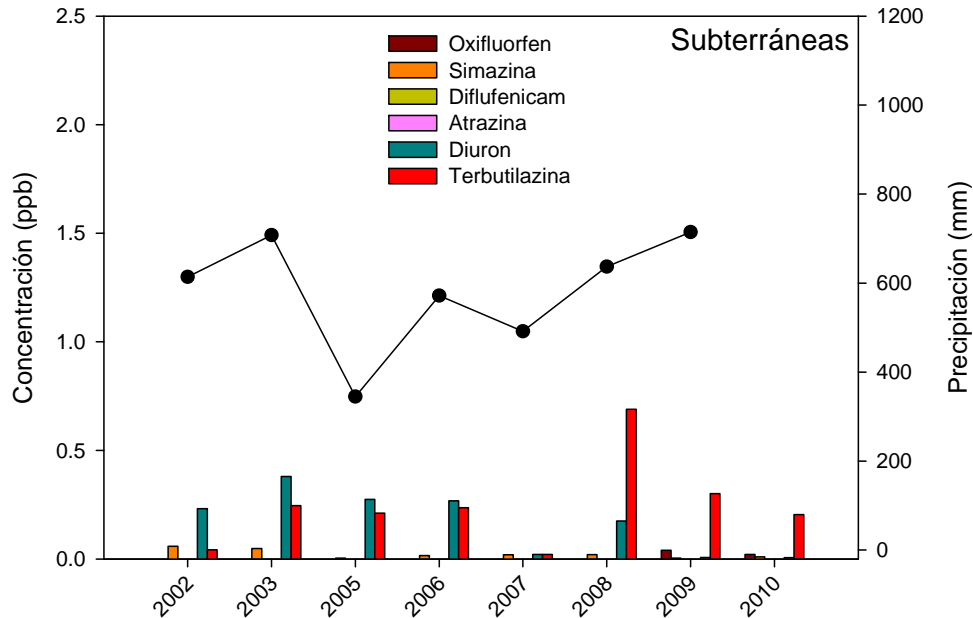




**Figura 4.** Evolución de las concentraciones de los herbicidas Simazina, Atrazina (no se detectó en cantidades cuantificables ningún caso), Diurón y Terbutilazina a lo largo de cada año, en el punto de toma de muestra de agua subterránea de una fuente pública en Gútar. También se representa la precipitación media mensual recogida la Cuenca (ND= no detectable y NM= No muestreado).



**Figura 5.** Concentraciones medias anuales de los herbicidas Oxifluorfen, Simazina, Diflufenicam, Atrazina (no se detectó en ningún caso), Diurón y Terbutilazina en las aguas superficiales. También se representa la precipitación media anual recogida en la zona.



**Figura 6.** Concentraciones medias anuales de los herbicidas Oxifluorfen, Simazina, Diflufenicam, Atrazina (no se detectó en ningún caso), Diurón y Terbutilazina en los puntos de toma de muestra de aguas subterráneas. También se representa la precipitación media anual recogida en la zona.

**Tabla 1.** Características de los herbicidas empleados en el olivar y analizados en este estudio

Herbicida	Fecha de prohibición	Solubilidad agua* mg/l	T <sub>1/2</sub> * días	Dosis de aplicación* Kg/Ha
Atrazina	2002	33	5-86	6-12.0
Simazina	2002	6	27-102	2-3.0
Terbutilazina	2009 (limitación)	8	30-60	0.6-3.0
Diuron	2009	37	90-180	1.2-18.0
Oxifluorfen	Suspendido temporalmente el fabricante en 2010	0.1	5-55	0.5- 2.0
Diflufenican		<0.05	85-282	0.2

\*The Pesticida Manual. 2006. CDS Tomlin (Ed). British Crop Protection Council

**Tabla 2.** Concentraciones especialmente altas de Terbutilazina obtenidas en los años 2008, 2009, 2010, 2011.

Muestra	Año	Herbicida	Mes	Concentración (ppb)
Gútar	2008	Terbutilazina	Abril	5.66
Gútar	2009	Terbutilazina	Diciembre	9.21
Gútar	2010	Terbutilazina	Diciembre	33.90*
Gútar	2010	Terbutilazina	Marzo	0.03

\*Esta concentración no ha sido tenida en cuenta en la media del correspondiente año