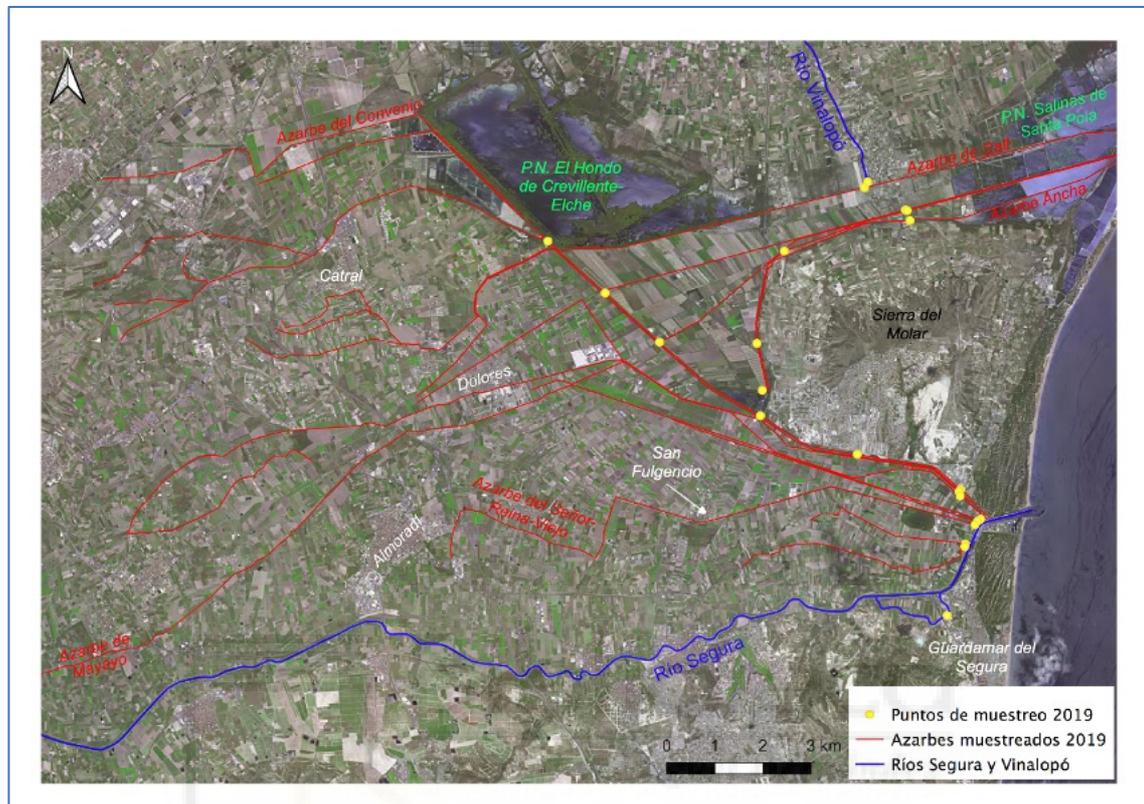


# BORO EN LOS AZARBES DEL RÍO SEGURA Y EL RÍO VINALOPÓ



M<sup>a</sup> de las Nieves Botella Díez

Tutores: M<sup>a</sup> Belén Almendro Candell, José Navarro Pedreño



UNIVERSITAS  
Miguel Hernández

Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente

Trabajo Fin de Grado de Ciencias Ambientales

Facultad de Ciencias Experimentales

Universidad Miguel Hernández

Elche, Curso 2020-2021

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>4</b>
<b>2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS .....</b>	<b>8</b>
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>12</b>
<b>4. RESULTADOS.....</b>	<b>17</b>
<b>5. DISCUSIÓN.....</b>	<b>23</b>
<b>6. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES FUTURAS.....</b>	<b>31</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>33</b>



## Resumen

El estudio de la calidad del agua de un recurso hídrico ayuda a saber el estado en el que se encuentra el agua tanto física, química y biológicamente. Debería ser esencial saber el estado del agua, para poder así ofrecer una mejor gestión a su uso, ya sea para consumo, agricultura o industria. En este estudio, se ha analizado la calidad de las aguas de los azarbes del río Vinalopó y el río Segura, centrándose en la determinación de concentración de boro que poseen, ya que el boro es un elemento tóxico para las plantas tanto a bajas concentraciones, puesto que genera un déficit en la planta, como a altas concentraciones, debido a que causa graves problemas de rendimiento en las cosechas. Además, el boro tiene una difícil eliminación de las aguas, por tanto, llevar un seguimiento de la concentración que existe, sirve para saber si se va eliminando lentamente o si empieza a acumularse y si se debería proponer métodos alternativos para su eliminación.

**Palabras clave:** boro, azarbe, tóxico, agua de riego.

## Abstract

The study of the water quality of a water resource helps to know the state in which the water is both physically, chemically and biologically. It should be essential to know the state of the water, in order to offer better management of its use, whether for consumption, agriculture or industry. In this study, the quality of the waters of the Vinalopó and Segura rivers has been analyzed, focusing on determining the concentration of boron to have, since boron is a toxic element for plants both at low concentrations, since it generates a deficit in the plant, such as at high concentrations, because it causes serious yield problems in crops. In addition, boron is difficult to eliminate from water, therefore, monitoring the concentration that exists, helps to know if it is being slowly eliminated or if it begins to accumulate and if alternative methods for its elimination should be proposed.

**Keywords:** boron, drainage channel, toxic, irrigation water.

## 1. INTRODUCCIÓN

El boro es un elemento que se encuentra ampliamente en los minerales presentes en la corteza terrestre, en una concentración media de 8 mg/kg. Su pequeño tamaño de átomo ( $4,39 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) junto con tres electrones de valencia, y alta energía de ionización define sus propiedades químicas únicas y complejas (*Greenwood y Earnshaw, 1984*).

El boro no está presente en la Tierra en su forma elemental, sino que se combina en la naturaleza con el oxígeno para formar boratos. Los compuestos de boro más comunes son los tetraboratos de sodio (conocidos como bórax), el ácido bórico (en menor medida), y el óxido de boro. En las células vegetales y animales, a un  $\text{pH} \cong 7,5$ , más del 99,5 % de boro existe como ácido bórico, mientras que el resto restante se encuentra presente como borato.

El boro está ampliamente distribuido en la naturaleza, las formas inorgánicas de boro se originan tanto de fuentes naturales, como antropogénicas, y generalmente se encuentran en el agua, el suelo y la atmósfera.

En la corteza terrestre, el boro se encuentra principalmente en minerales de silicato, y se cree que la meteorización natural de las rocas sedimentarias es la fuente principal de compuestos de boro en el agua y el suelo, mientras que se libera predominantemente a la atmósfera desde los océanos (65-85%), volcanes y vapores geotérmicos (*Jansen, 2003*).

En la atmósfera, la emisión de borato y ácido bórico en partículas o en vapor se produce por la volatilización del ácido bórico en el mar, la actividad volcánica, y actividades como la minería, la fabricación de vidrio y cerámica, actividad agrícola, y combustión de carbón en plantas de energía.

En los suelos, el boro se encuentra como ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), y parcialmente como tetrahidroxiborato  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  distribuido de manera desigual en la solución y en las fracciones orgánicas y minerales.

Un estudio realizado por la FAO sobre micronutrientes en los suelos reveló que la deficiencia de boro era el problema más común, y afectaba al menos a 8 millones de hectáreas en todo el mundo (*Tariq y Mott, 2007*).

La deficiencia de boro se encuentra principalmente en regiones húmedas con suelos bien drenados o en suelos arenosos, como se informó en algunas regiones de China, Japón y Estados Unidos (*Tanaka y Fujiwara, 2008*). Las altas precipitaciones junto con una alta solubilidad de boro en el suelo pueden ser las principales razones de la deficiencia de boro (*Shorrocks, 1997*). Sin embargo, a concentraciones levemente altas, el boro puede volverse tóxico para las plantas porque el rango entre la deficiencia de boro y la toxicidad es muy estrecho (*Paull et al., 1991*), es por ello por lo que es un factor que dificulta el buen funcionamiento del sistema planta-suelo.

Tanto la deficiencia de boro como la toxicidad están relacionadas con los trastornos de las plantas y las pérdidas de rendimiento de los cultivos. Los suelos excesivamente fertilizados con boro, regados con desechos de aguas residuales o agua salada, pueden contener concentraciones tóxicas de boro.

La principal fuente de boro en los suelos es el agua de riego (*Keles et al., 2004*). El umbral de concentración de boro en el agua de riego se ha establecido para cultivos sensibles (0,3 mg/L) y tolerantes (2 mg/L), teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas del suelo y la interacción del boro en el suelo (*Keren, 1996*).

El boro soluble en agua depende del sistema del suelo, las especies de cultivos, la aplicación de cal, el manejo del riego y las condiciones ambientales (*Tariq y Mott, 2007*). En relación con esto, Fleming (1980) define tres categorías para el boro soluble en agua disponible para las plantas:

- Boro deficiente < 1 mg/L
- Boro suficiente 1-5 mg/L
- Boro tóxico > 5 mg/L

En plantas, el boro se considera hoy en día un micronutriente esencial para su crecimiento normal (*Emebiri et al., 2009*), este se distribuye de manera desigual dentro de las plantas y se encuentra especialmente en los tejidos de los órganos reproductores (*Saleem et al., 2011*).

El rango de boro requerido para un crecimiento vegetal óptimo es muy estrecho (*Bingham et al., 1987; Moore, 2004*), esto quiere decir que tanto los niveles deficientes de boro en las plantas como los niveles tóxicos generan trastornos en las plantas provocando una reducción de su rendimiento y calidad en las cosechas.

El boro participa en muchos procesos importantes en las plantas como el transporte de azúcares y el metabolismo de los carbohidratos, la síntesis de la pared celular, el mantenimiento y funcionamiento de la membrana plasmática, etc. Pero cabe destacar el papel principal del boro en las plantas como componente estructural que confiere estabilidad a la pared celular y la membrana plasmática (*Warington, 1923*).

El método de captación de boro por parte de las plantas se ha estudiado durante varios años, llegando a la conclusión de que existen tres mecanismos fisiológicos y moleculares diferentes para el transporte de boro desde el suelo a la planta, dependiendo de la disponibilidad del boro:

- 1- Difusión pasiva a través de la membrana plasmática (requiere de alta disponibilidad de boro).
- 2- Transporte facilitado por canales de membrana no selectivos (funciona con limitado suministro de boro).
- 3- Transporte de alta afinidad dependiente de energía contra gradiente de concentración (baja disponibilidad de boro).

Por tanto, cuando existe una alta disponibilidad de boro las plantas captan boro por difusión pasiva. Sin embargo, cuando la disponibilidad de boro es baja o limitada, se requiere de transporte de membrana facilitado de ácido bórico a través de un canal integral de membrana, y un sistema de transporte de alta afinidad dependiente de energía, mediado por

transportadores de boro (*Takano et al., 2006; Choi et al., 2007; Tanaka y Fujiwara, 2008; Miwa y Fujiwara, 2010*).

En agua el boro se distribuye ampliamente en aguas superficiales y subterráneas. La concentración media de agua superficial es aproximadamente de 0,1 mg/L, y en aguas subterráneas puede llegar a 300 mg/L en áreas con depósitos naturales ricos en boro. Además, se han encontrado concentraciones de hasta 0,4 mg/L en agua potable, cuando la directiva de agua potable de la UE define un límite superior de 1 mg/L de boro.

Los altos niveles de concentración de boro en el agua presentan un grave problema para los usos domésticos y agrícolas, sobre todo en lo que se refiere a las aguas de riego, ya que causa problemas graves en agricultura (*Polat et al., 2004*).

Este estudio pretende hacer un seguimiento en la calidad del agua en los azarbes del río Segura y el río Vinalopó, centrándose en la cantidad de boro de las aguas sujetas a estudio, ya que se trata de una zona donde la agricultura es una actividad primordial y tanto bajas como altas concentraciones de boro pueden suponer un daño grave hacia el rendimiento de los cultivos. Además, la problemática del boro se magnifica, ya que ni el tratamiento estándar de aguas residuales ni la desalinización del agua de mar por ósmosis inversa pueden provocar su eliminación completa del agua cruda, ya que solo se elimina una fracción del boro durante la desalinización por ósmosis inversa. Es por esto por lo que hay que realizar un seguimiento eficaz de las concentraciones de boro en agua, para conseguir mantener unos valores dentro de unos parámetros estables que no produzcan toxicidad pero que la presencia de boro aporte beneficios a los cultivos, y que no se llegue a acumular en grandes cantidades, que se vaya eliminando poco a poco tanto de forma natural como antropogénica, ya que su eliminación en grandes cantidades puede suponer un verdadero problema.

## 2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

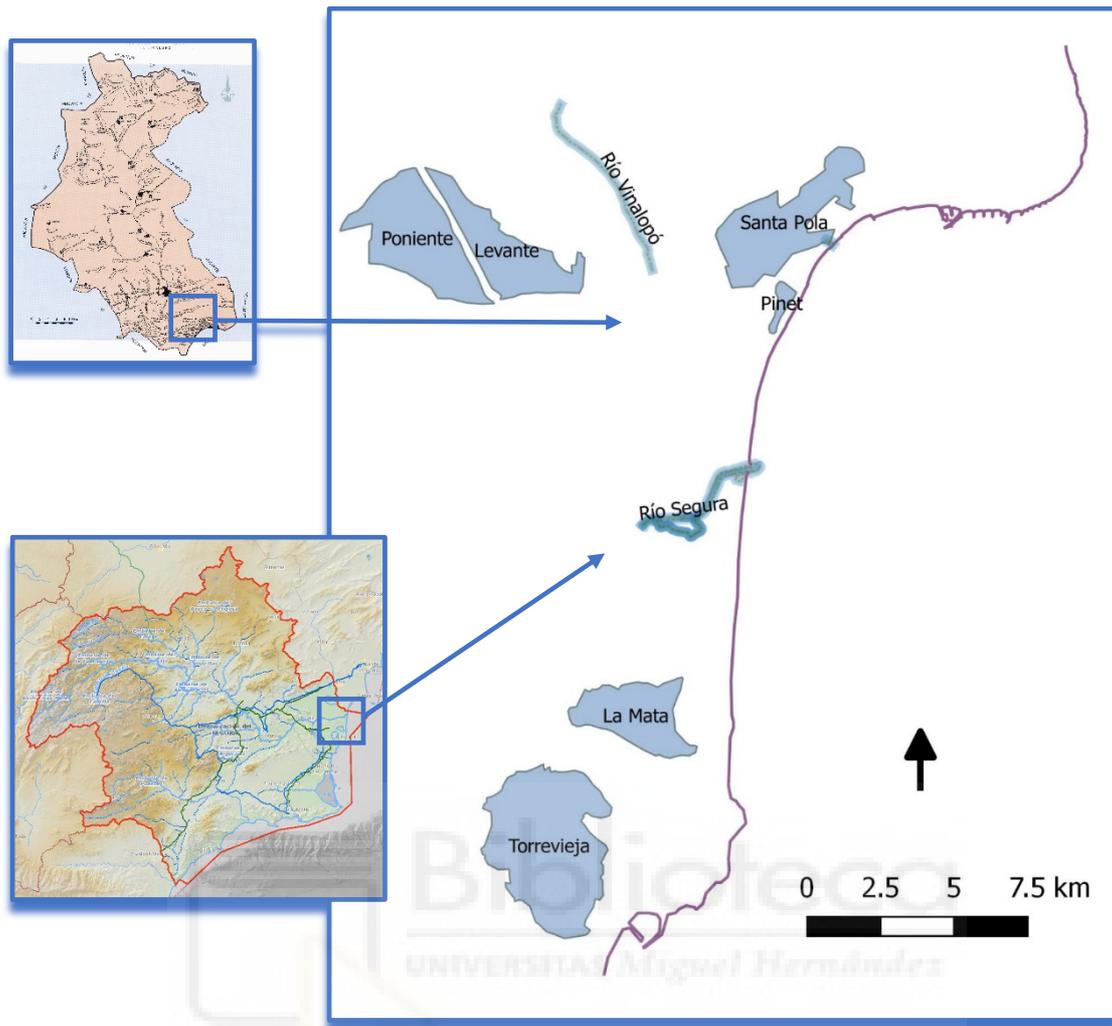
Este estudio es la continuación de la línea de trabajo iniciada en el Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente en el año 2016, sobre la calidad de los recursos hídricos del sur de la Comunidad Valenciana.

Dichos estudios previos han sido realizados a lo largo de los años 2016, 2017, 2018, 2019 y 2020, gracias a la Conselleria de Agricultura, Desarrollo Rural, Emergencia Climática y Transición Ecológica, y han aportado un conocimiento básico sobre la calidad de las aguas.

El objetivo del estudio es el de valorar la calidad de los efluentes que vierten sus aguas en el sur de la Comunidad Valenciana y que pueden afectar a zonas costeras de gran valor ambiental, económico y social, especialmente las áreas litorales de Santa Pola, Elche y Guardamar del Segura, y en alguna medida a Torrevieja, Orihuela y Pilar de la Horadada.

En la Figura 1, se muestran las dos áreas de estudio, se trata de las desembocaduras de las aguas del río Vinalopó y Segura, en la zona de la provincia de Alicante, además se añade una pequeña imagen de las cuencas hidrográficas a las que pertenecen cada río.

Los aportes de agua vertidos a través de la red de drenaje situada en las comarcas valencianas de la Vega Baja del Segura y el Bajo Vinalopó, tienen como principal actividad la agricultura. Es por ello por lo que estos aportes de aguas suelen ser en mayor medida sobrantes de riego, pero también hay aportes y escorrentías debidas a otras actividades de origen antropogénico asociadas a la ocupación urbana de la zona y los servicios que implican esta ocupación.



*Figura 1. Localización de las desembocaduras de las aguas de los ríos Vinalopó y Segura en la zona sur de la provincia de Alicante. Junto a ella en miniatura se muestra las cuencas hidrográficas de cada uno de los ríos.*

La agricultura es la principal actividad asociada a la contaminación difusa del medio ambiente. Como indica la Agencia Europea de Medio Ambiente (2017), la contaminación difusa puede ser causada por una variedad de actividades que no tienen un punto de descarga de contaminantes específico. Por tanto, la agricultura es una fuente principal de contaminación difusa, pero las zonas urbanas, la silvicultura, la deposición atmosférica, las viviendas rurales, y otras actividades localizadas en el medio rural también pueden ser fuentes importantes.

Los sistemas de drenaje de zonas agrícolas suelen actuar en gran medida como receptores y canalizadores de los contaminantes, sin embargo, es difícil establecer cuales son los focos causantes de la contaminación.

Por el contrario, en la contaminación puntual se sabe exactamente cual es la zona de descarga del contaminante al medio. No obstante, la amplia red de drenaje que canaliza las descargas hacia los azarbes de las comarcas del Bajo Segura y del Bajo Vinalopó dificulta la posibilidad de establecer para los distintos tipos de contaminantes un foco puntual de origen.

Aun así, se conoce cuales son los dos puntos concretos de descargas de contaminantes que afectan a las aguas costeras en las desembocaduras de los ríos Segura y Vinalopó, gracias a la confluencia de la red de drenaje.

La red de drenaje se encarga de la transformación de un sistema de contaminación difusa a un sistema de traslado lineal de los contaminantes, en el sentido en el que progresa a lo largo de una línea que corresponde con el trazado que marcan los azarbes, y finalmente a una contaminación puntual en la zona costera. El conocimiento de la calidad de las aguas permite saber el estado de estos posibles recursos y los efectos que podrían desencadenar en su vertido al mar (EPA, 2001).

Esto produce una acumulación de flujos que acaba siendo localizada en dos puntos en la costa, a los cuales llega toda la carga de sustancias que han sido arrastradas hasta allí, y donde se evacúan las escorrentías del sur de la Comunidad.

En el caso de los azarbes de la Comunidad Valenciana, la contaminación llega a sus cauces mediante contaminación difusa, la cual procede de diferentes actividades entre las que predomina la agricultura. Añadir con respecto a los azarbes del río Segura, que, a toda esta carga de sustancias procedentes de la Comunidad Valenciana, se le añaden las que proceden de la comunidad autónoma de la Región de Murcia.

El objetivo de este estudio es determinar cuanta presencia de boro hay en las aguas de los diferentes muestreos, ya que este elemento a ciertas concentraciones puede producir toxicidad en los diferentes cultivos. Atendiendo al hecho de que el estudio está realizado en una zona en la cual predomina la agricultura, tener en cuenta la cantidad de boro, además de otras propiedades del agua obviamente, supone un factor importante a la hora de sembrar nuevos cultivos, o mejorar la calidad o ver si está afectando a cultivos ya sembrados, y tener un control sobre el boro en el agua.



### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### Zona de estudio

El área de estudio (Figura 2) se encuentra en la costa del sur de la Comunidad Valenciana, delimitada entre el Cabo de l'Aljub (Santa Pola) y el sur del Cabo Cervera (Torrevieja). El área se centra en los tramos finales que ocupan las cuencas de los ríos Segura y Vinalopó, los cuales se caracterizan por poseer un relieve llano y estar asentados sobre suelos aluviales.



Figura 2. Localización de los puntos de muestreo a lo largo de los principales azarbes estudiados que desembocan en la vertiente del río Vinalopó (norte) y del río Segura (sur).

Analizar la calidad del agua aporta datos que pueden servir para identificar la salud de los ecosistemas, determinar la contaminación de las aguas, evaluar el efecto de las alteraciones de origen antrópico, geográfico y meteorológico, así como para determinar tratamientos, y mejora la gestión y usos de los recursos hídricos.

Al tratarse de una zona en la cual se ejercen diferentes actividades, el conjunto de azarbes estudiados poseen caudales que no solo están sujetos a variaciones estacionales y la climatología de la zona, esta última caracterizada por periodos de fuertes precipitaciones, sino que también se ven expuestos a las variaciones según su uso para el riego, ya que la zona de estudio está muy influenciada por la agricultura de la zona.

El conjunto de azarbes estudiados se encuentra dividido en dos grupos, los cuales están determinados por el destino de sus efluentes: los azarbes asociados al Vinalopó y los que desembocan en el río Segura.

- **Azarbes asociados al Vinalopó:**

- Desembocadura Vinalopó
- Azarbe de Dalt
- Azarbe del Robatori
- Azarbe Dulce
- Azarbe Ancha

- **Azarbes asociados al río Segura, y que acompañan a este en la desembocadura artificial creada en la población de Guardamar del Segura:**

- Azarbe del Convenio
- Azarbe de Pineda
- Azarbe Mayayo
- Azarbe del Acierto
- Azarbe de Enmedio
- Azarbe Culebrina
- Azarbe de la Reina
- Azarbe de la Villa
- Azarbe de la Comuna
- Azud San Antonio

Cada uno de estos azarbes es diferente, ninguno posee una importancia mayor respecto a los otros. Algunos reciben aportes de otros azarbes menores y azarbetas, así como aguas residuales tratadas, mientras que otros poseen una menor red de drenaje.

Estos azarbes están situados en zonas en las que la agricultura es un factor bastante influyente tanto en la calidad de las aguas, como en la calidad del suelo. Además, son zonas con terrenos que sirven para actividades distintas, se encuentran parcelas de uso agrícola, parcelas abandonadas, zonas residenciales e industriales, y parcelas de uso recreativo, lo que supone que el área de estudio de las muestras tomadas tenga usos diferentes para el suelo, lo cual genera que la calidad de las aguas de los azarbes se vea influenciada por estos cambios en la dinámica del territorio.

### **Toma de muestras**

El proyecto comenzó en septiembre de 2016, por ese entonces se realizaron muestreos (Figura 2) de cada uno de los azarbes descritos en el punto anterior cada dos meses, en un periodo de septiembre de 2016 a Julio de 2017.

El año siguiente se mantuvo la misma situación, muestreando cada dos meses en el periodo de septiembre de 2017 a julio de 2018.

Después de estos dos años, en 2019 y 2020 se procedió a realizar los muestreos de los azarbes dos veces al año, siendo uno antes de verano y el otro después del verano.

Las muestras de agua que se recogieron de los muestreos, de 2016 a 2020, han sido almacenadas en botes de plástico, y se han mantenido en el congelador hasta el momento de efectuar el análisis. Es por ello por lo que, aunque las muestras sean de años pasados, al haberse mantenido en el congelador se han conservado en condiciones óptimas para poder analizarlas hoy en día.

## Determinación de Boro en agua mediante Azometina-H

Para poder medir el boro en agua se utiliza el método de la Azometina-H, esta técnica es la más eficaz ante otros métodos existentes para la determinación de boro en solución acuosa.

La azometina-H se propuso por primera vez en 1961 como reactivo para la determinación de boro (*Capelle, 1961*). Es un método que depende de la medición espectrofotométrica del complejo boro-azometina-H, comparando las medidas de absorbancia con las de una recta patrón. El rango de determinación de boro con este método oscila entre 0,2 y 3 mg/L.

De manera simple, este método lo que produce es que el ion borato reaccione con la azometina-H y forme un compuesto amarillo, el cual es evaluado posteriormente mediante espectrofotometría.

### Material

- Espectrofotómetro UV-Visible T80 PG Instruments
- Balanza analítica
- Pipeta automática 1-5 mL y puntas de pipeta
- Matraces aforados
- Tubos de ensayo y tapones
- Agitadores magnéticos con placa calefactora
- Vasos de precipitados
- Gradillas

### Reactivos

- Tampón boro: se prepara disolviendo 250 g de acetato amónico, 25 g de la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético y 10 g de la sal disódica del ácido nitriloacético en 400 mL de agua, después se añaden 125 mL de ácido acético y se completa con agua hasta 1 L.

○ Disolución de Azometina-H: Se disuelve, calentando suavemente, 0,46 g de azometina-H en agua destilada. Una vez disuelto, y enfriado, se añade 1 g de ácido ascórbico. Disuelto este último, se enrasa a 100 mL con agua destilada.

### **Análisis**

Para el análisis de este elemento, mediante el método de la Azometina-H, se introducen 5 mL de muestra de agua ya preparada en tubos de ensayo. Las muestras de agua del estudio son de años pasados, pero se conservan de manera óptima en el congelador, es por ello, que antes de introducir el agua en los tubos de ensayo esta debe descongelarse previamente, ya que el agua debe de estar a temperatura ambiente.

Una vez añadida el agua de los muestreos a cada tubo de ensayo, tanto a estos como a los de la recta patrón se les adiciona 4 mL de disolución tampón de boro, y se agita para homogeneizar la muestra. Después, se le adiciona a cada tubo de ensayo con muestra y a los tubos que contienen la recta patrón, 2 mL de disolución de Azometina-H, y se vuelve a agitar para homogeneizar.

Finalizado esto, se debe esperar alrededor de 30-45 min para que se complete el desarrollo de color, el cual es estable hasta dos horas. Pasados estos minutos, se medirán las muestras una a una en el Espectrofotómetro UV-Visible T80, a 410 nm. Para estas mediciones, las muestras se pasarán de los tubos de ensayo a una celda de cuarzo, específica para la medición en el espectrofotómetro.

## 4. RESULTADOS

En las tablas siguientes (1-4), se muestra la concentración media medida en cada uno de los azarbes de este estudio, a lo largo de los años estudiados (2016 a 2020). Los primeros 5 puntos hacen referencia al río Vinalopó, mientras que los restantes son puntos muestreados en el río Segura.

Azarbe	Muestreo 1		Muestreo 2		Muestreo 3		Muestreo 4	
	Media	Desv. Est.						
<b>Desembocadura Vinalopó</b>	1,09	0,26	1,09	0,01	0,74	0,01	0,51	0,01
<b>Azarbe de Dalt</b>	2,89	0,01	1,75	0,02	1,19	0,01	0,72	0,04
<b>Azarbe del Robatori</b>	0,81	0,01	1,44	0,00	2,28	0,01	1,33	0,03
<b>Azarbe Dulce</b>	0,61	0,04	0,67	0,01	0,90	0,00	0,19	0,01
<b>Azarbe Ancha</b>	1,71	0,02	1,43	0,01	2,19	0,00	1,05	0,08
<b>Azarbe del Convenio</b>	1,94	0,00	1,78	0,08	1,90	0,00	1,29	0,04
<b>Azarbe de Pineda</b>	0,71	0,01	0,92	0,02	1,29	0,00	0,75	0,00
<b>Azarbe Mayayo</b>	0,57	0,02	0,43	0,01	0,99	0,01	0,88	0,01
<b>Azarbe del Acierto</b>	1,69	0,16	0,69	0,00	1,24	0,01	0,90	0,03
<b>Azarbe de Enmedio</b>	1,10	0,15	0,63	0,01	1,15	0,01	0,63	0,09
<b>Azarbe Culebrina</b>	0,76	0,05	0,69	0,00	1,21	0,01	0,92	0,02
<b>Azarbe de la Reina</b>	0,65	0,01	0,39	0,00	1,15	0,01	0,60	0,09
<b>Azarbe de la Villa</b>	0,56	0,01	0,56	0,05	1,22	0,01	0,78	0,10
<b>Azarbe de la Columna</b>	0,61	0,03	0,46	0,00	1,27	0,00	0,90	0,02
<b>Azud San Antonio</b>	0,31	0,00	0,37	0,02	1,15	0,00	0,76	0,04

Tabla 1. Concentración media de boro en mg/L, y su respectiva desviación estándar de los azarbes muestreados en 2016 (1 y 2), y 2017 (3 y 4).

Azarbe	Muestreo 5		Muestreo 6		Muestreo 7		Muestreo 8	
	Media	Desv. Est.						
Desembocadura Vinalopó	0,71	0,02	0,94	0,04	0,85	0,00	1,34	0,24
Azarbe de Dalt	1,08	0,04	1,92	0,14	2,41	0,01	2,68	0,01
Azarbe del Robatori	0,72	0,07	0,92	0,01	1,19	0,01	1,14	0,01
Azarbe Dulce	0,70	0,01	0,58	0,07	0,91	0,00	0,99	0,01
Azarbe Ancha	1,44	0,01	2,47	0,00	1,59	0,00	2,68	0,00
Azarbe del Convenio	1,57	0,03	1,85	0,01	1,57	0,00	2,31	0,00
Azarbe de Pineda	0,90	0,03	1,13	0,31	0,94	0,01	1,92	0,00
Azarbe Mayayo	0,64	0,08	1,64	0,05	0,85	0,00	1,09	0,01
Azarbe del Acierto	0,49	0,02	0,74	0,02	0,95	0,00	1,10	0,01
Azarbe de Enmedio	0,72	0,02	0,63	0,01	0,79	0,00	0,98	0,01
Azarbe Culebrina	0,76	0,01	0,87	0,02	0,96	0,00	1,03	0,03
Azarbe de la Reina	0,70	0,00	0,74	0,02	0,82	0,00	0,93	0,00
Azarbe de la Villa	0,66	0,05	0,75	0,12	0,87	0,01	1,00	0,01
Azarbe de la Columna	0,56	0,07	0,86	0,03	0,88	0,01	0,94	0,01
Azud San Antonio	0,42	0,06	0,76	0,00	0,83	0,00	0,90	0,00

Tabla 2. Concentración media de boro en mg/L, y su respectiva desviación estándar de los azarbes muestreados en 2017.

Azarbe	Muestreo 9		Muestreo 10		Muestreo 11		Muestreo 12	
	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.
Desembocadura Vinalopó	1,07	0,01	1,05	0,00	1,11	0,00	1,18	0,02
Azarbe de Dalt	1,90	0,00	2,16	0,02	2,82	0,01	2,84	0,00
Azarbe del Robatori	1,08	0,01	1,32	0,00	1,46	0,02	1,88	0,01
Azarbe Dulce	0,78	0,00	0,88	0,00	0,93	0,00	0,98	0,00
Azarbe Ancha	1,55	0,01	2,37	0,00	2,49	0,00	1,78	0,00
Azarbe del Convenio	1,96	0,01	1,91	0,00	2,06	0,01	2,14	0,02
Azarbe de Pineda	1,17	0,01	1,34	0,03	1,08	0,00	1,73	0,00
Azarbe Mayayo	1,15	0,00	1,43	0,01	1,08	0,00	1,60	0,00
Azarbe del Acierto	0,95	0,01	0,85	0,01	1,04	0,01	1,03	0,01
Azarbe de Enmedio	0,96	0,01	1,24	0,00	0,87	0,01	1,05	0,00
Azarbe Culebrina	0,89	0,00	1,07	0,00	1,06	0,00	1,10	0,00
Azarbe de la Reina	0,88	0,01	0,94	0,00	0,96	0,00	0,87	0,02
Azarbe de la Villa	0,98	0,01	1,04	0,00	0,92	0,02	1,03	0,00
Azarbe de la Columna	0,95	0,00	0,90	0,00	0,93	0,00	0,92	0,01
Azud San Antonio	0,85	0,00	0,86	0,01	0,80	0,00	1,00	0,00

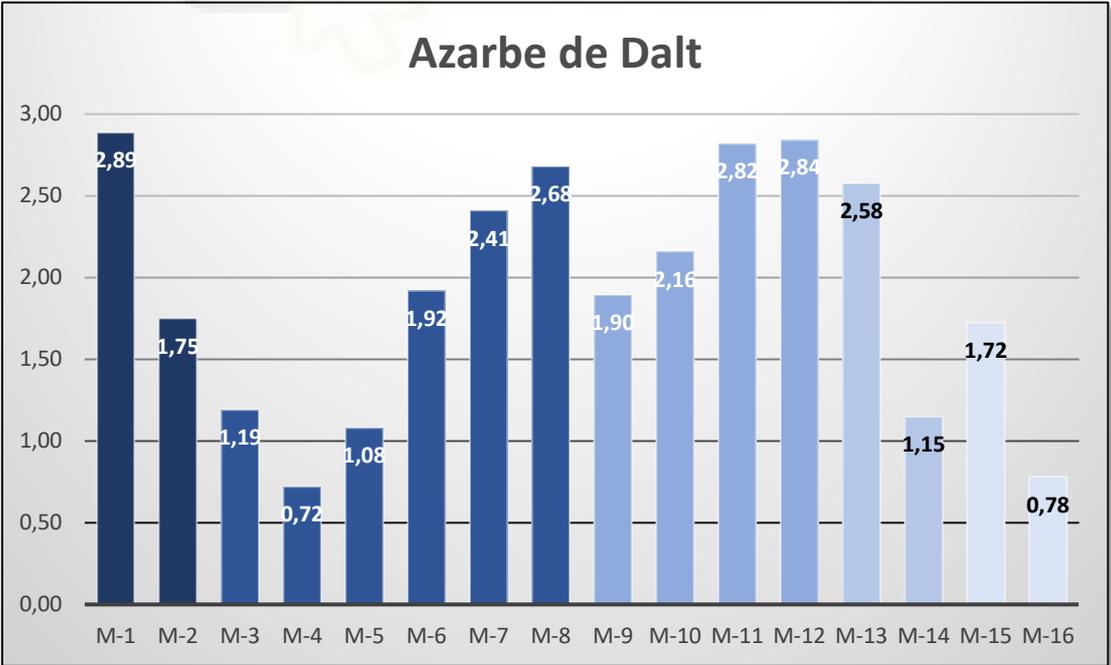
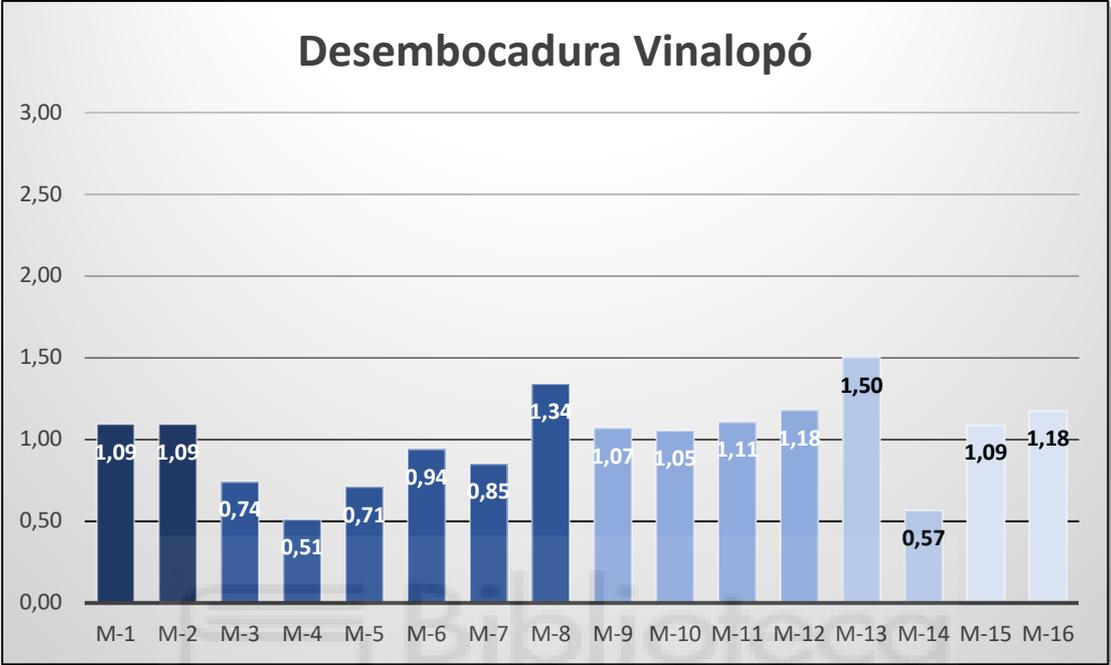
Tabla 3. Concentración media de boro en mg/L, y su respectiva desviación estándar de los azarbes muestreados en 2018.

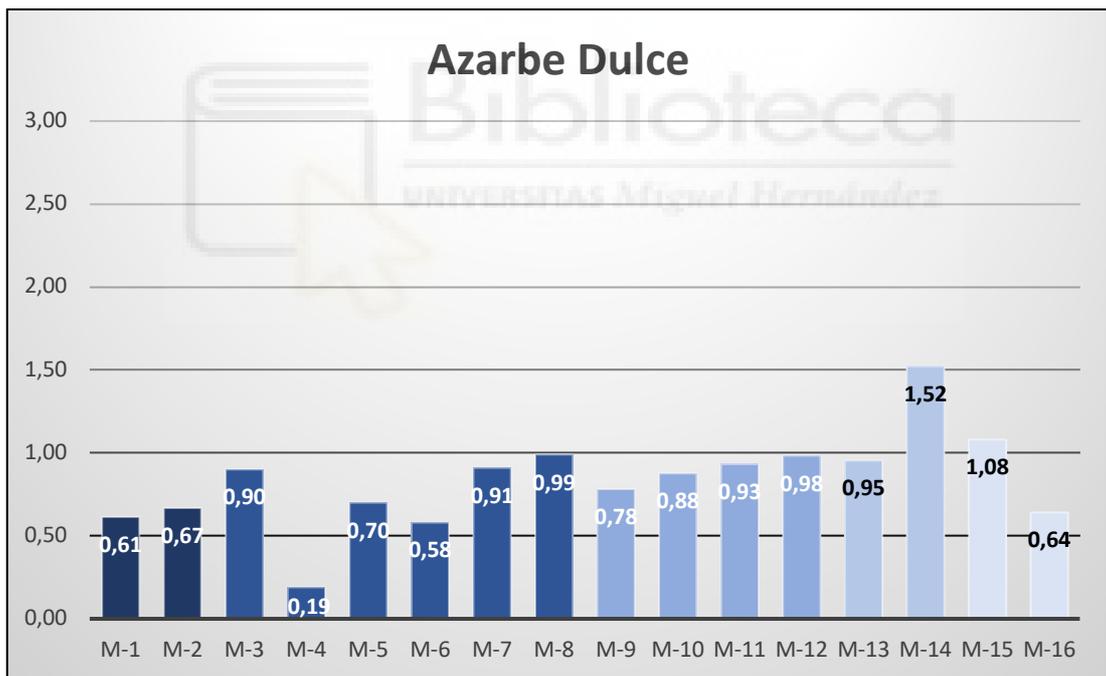
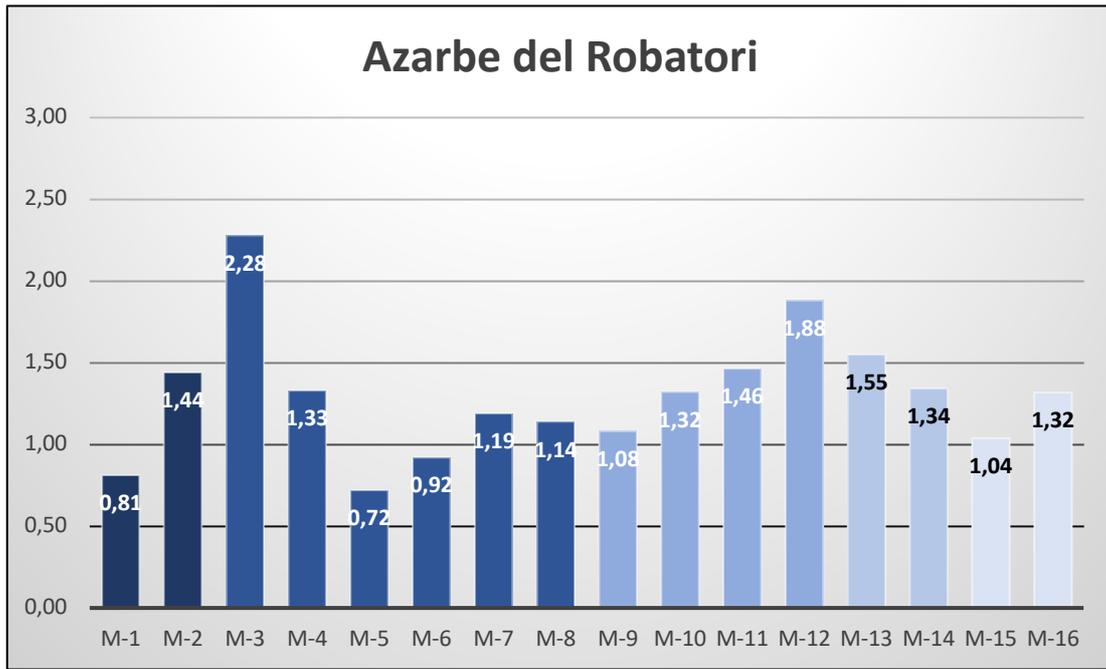
Azarbe	Muestreo 13		Muestreo 14		Muestreo 15		Muestreo 16	
	Media	Desv. Est.						
Desembocadura Vinalopó	1,50	0,02	0,57	0,01	1,09	0,01	1,18	0,00
Azarbe de Dalt	2,58	0,01	1,15	0,01	1,72	0,00	0,78	0,02
Azarbe del Robatori	1,55	0,00	1,34	0,00	1,04	0,01	1,32	0,01
Azarbe Dulce	0,95	0,01	1,52	0,01	1,08	0,00	0,64	0,00
Azarbe Ancha	1,82	0,00	2,24	0,01	1,68	0,00	1,88	0,00
Azarbe del Convenio	2,40	0,02	1,89	0,01	1,64	0,00	1,28	0,00
Azarbe de Pineda	1,25	0,00	1,23	0,00	0,97	0,01	0,81	0,00
Azarbe Mayayo	0,67	0,01	0,86	0,01	0,68	0,00	0,55	0,00
Azarbe del Acierto	0,75	0,00	0,98	0,00	0,86	0,00	0,80	0,00
Azarbe de Enmedio	0,84	0,00	0,95	0,01	0,95	0,01	0,67	0,00
Azarbe Culebrina	1,01	0,03	0,98	0,02	0,94	0,00	0,59	0,00
Azarbe de la Reina	0,75	0,00	0,91	0,00	0,80	0,00	0,55	0,00
Azarbe de la Villa	0,88	0,00	0,94	0,01	0,90	0,00	0,75	0,00
Azarbe de la Columna	0,80	0,01	1,00	0,00	1,05	0,01	0,70	0,01
Azud San Antonio	0,92	0,00	0,87	0,00	0,78	0,00	0,57	0,01

Tabla 4. Concentración media de boro en mg/L, y su respectiva desviación estándar de los azarbes muestreados en 2019 (13 y 14), y en 2020 (15 y 16)

Estudiando la evolución de la concentración media de boro con el paso de los años, como se puede observar en el gráfico (Figura 3), el cual hace referencia a los puntos de muestreo del río Vinalopó (la variación de los tonos de color hacen referencia a que el muestreo se ha realizado en años distintos), presenta una visible reducción en casi todos los puntos de

muestreo de la concentración de boro desde 2016 a 2020, a excepción de la desembocadura del Vinalopó, en la cual se observa un ligero aumento de la concentración de boro con respecto a años anteriores.





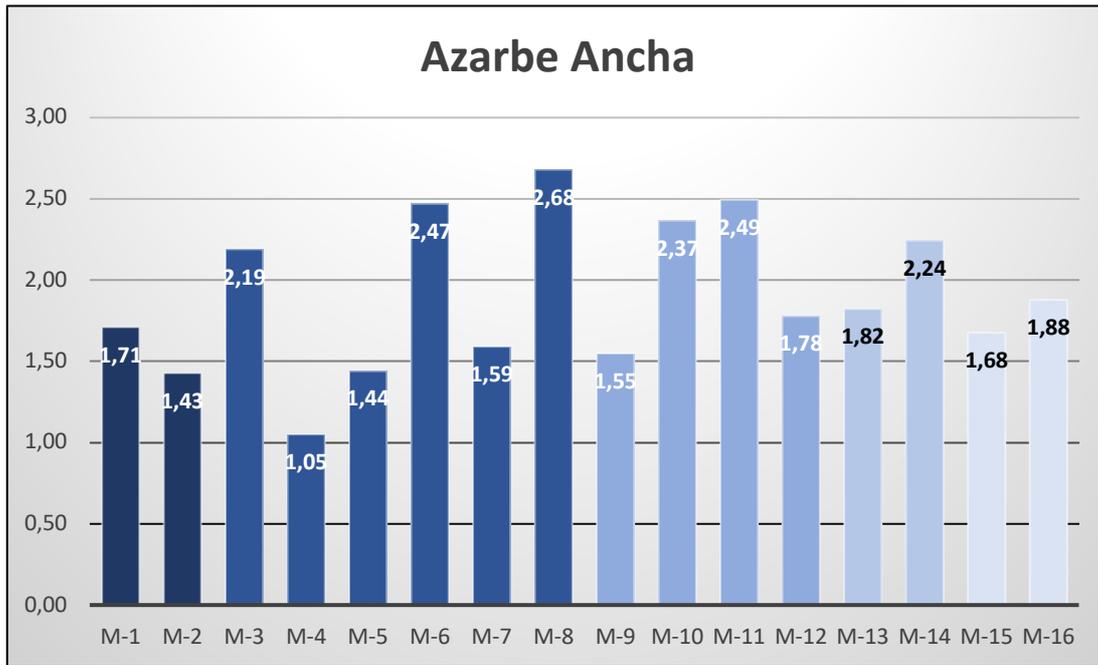
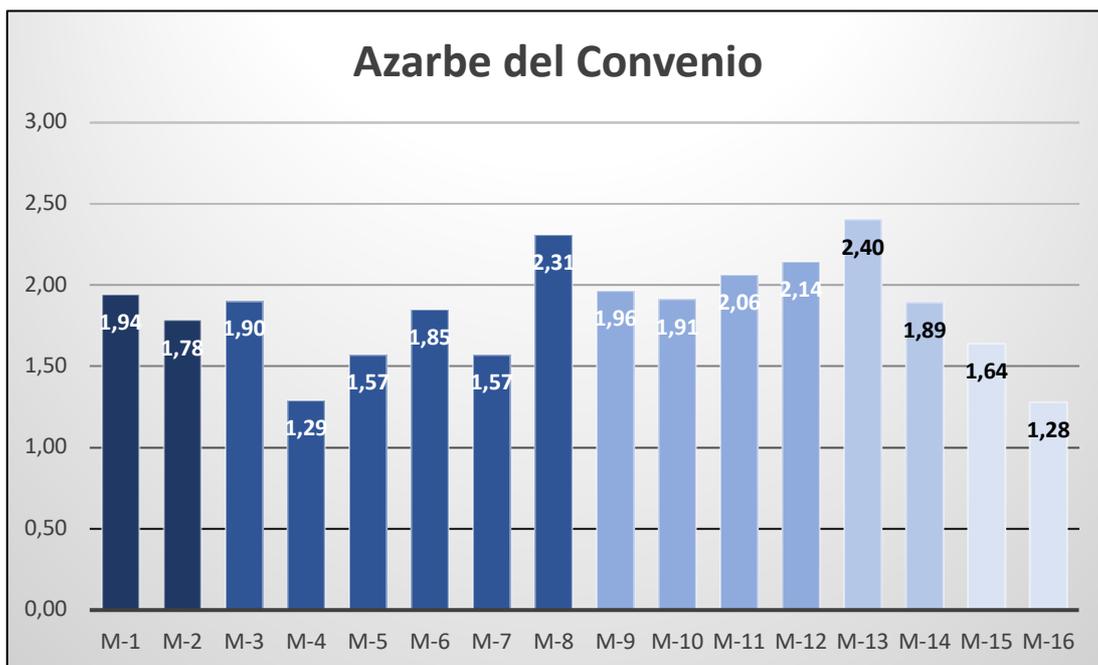
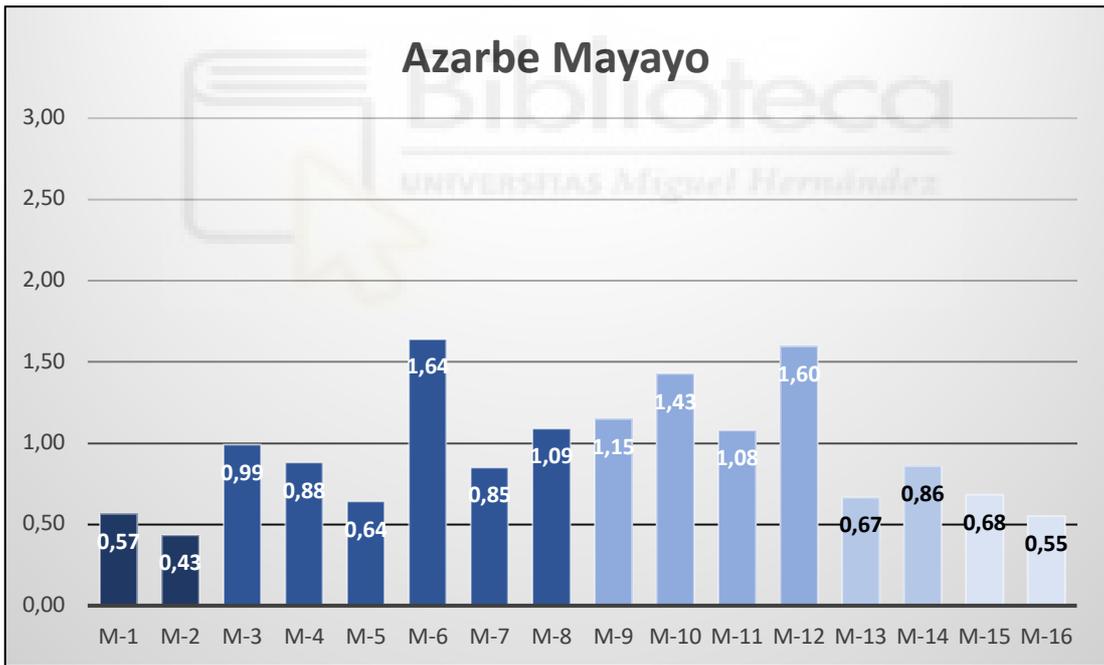
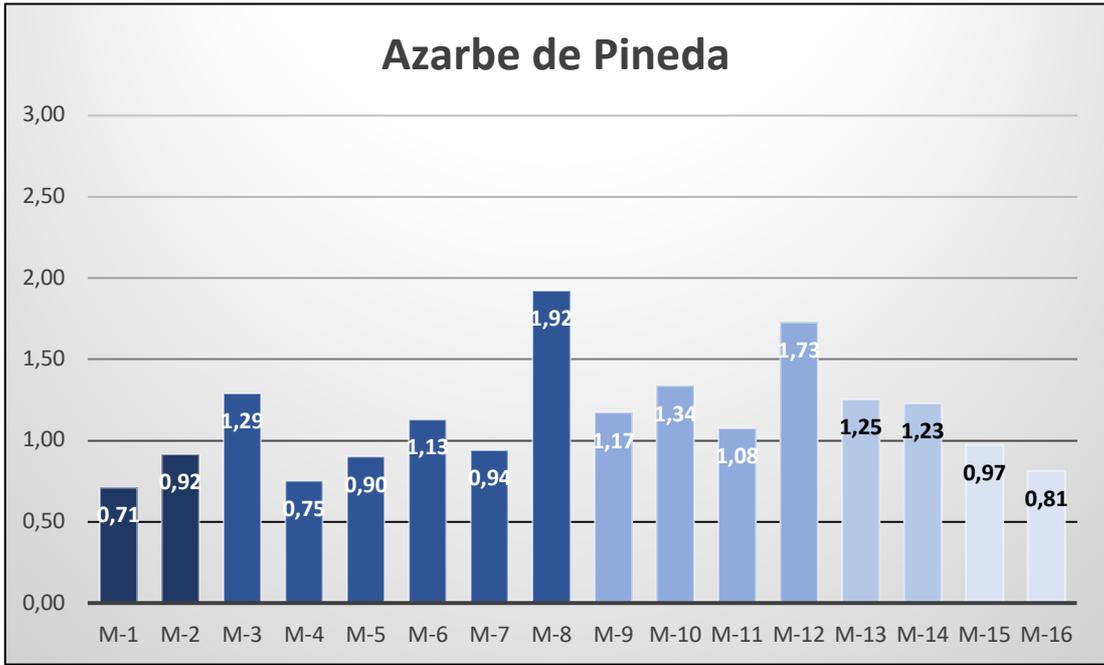
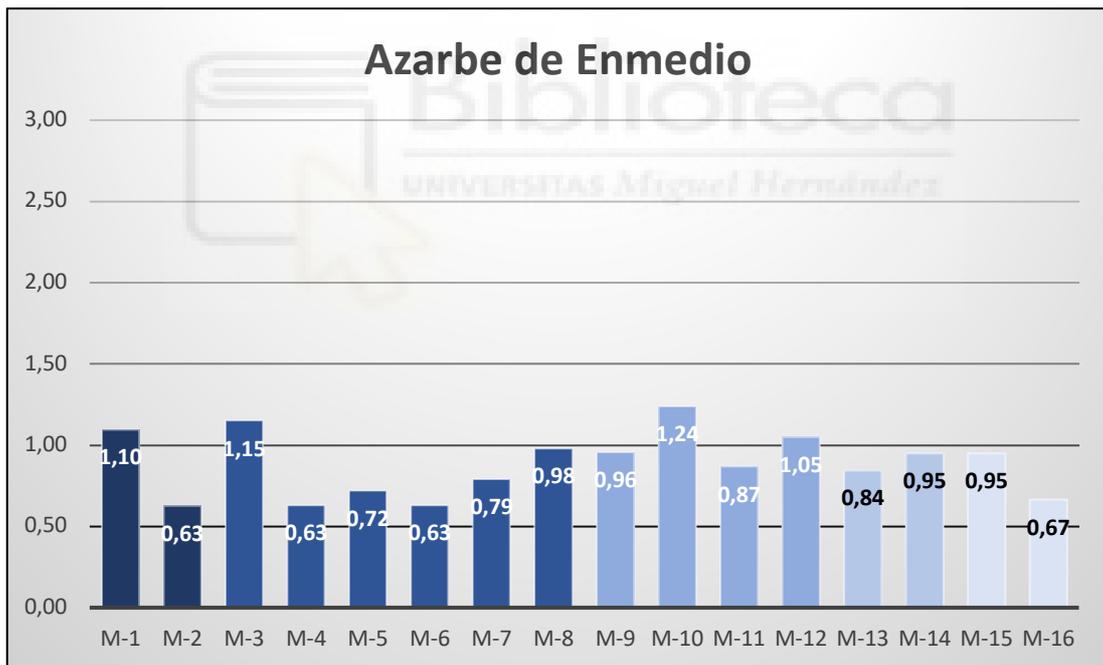
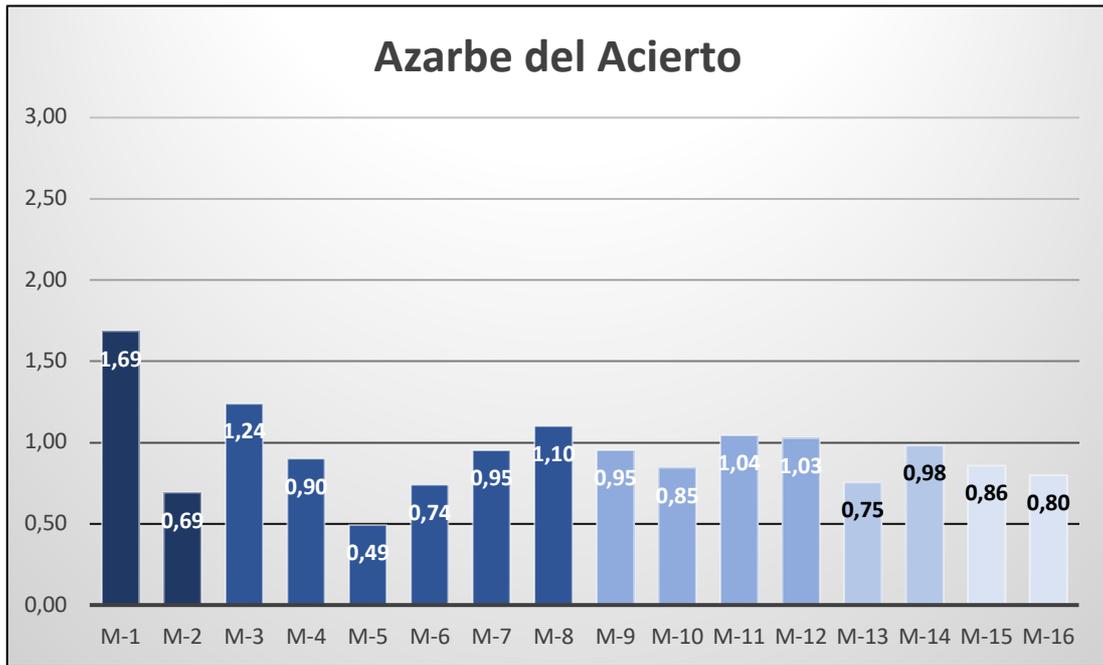


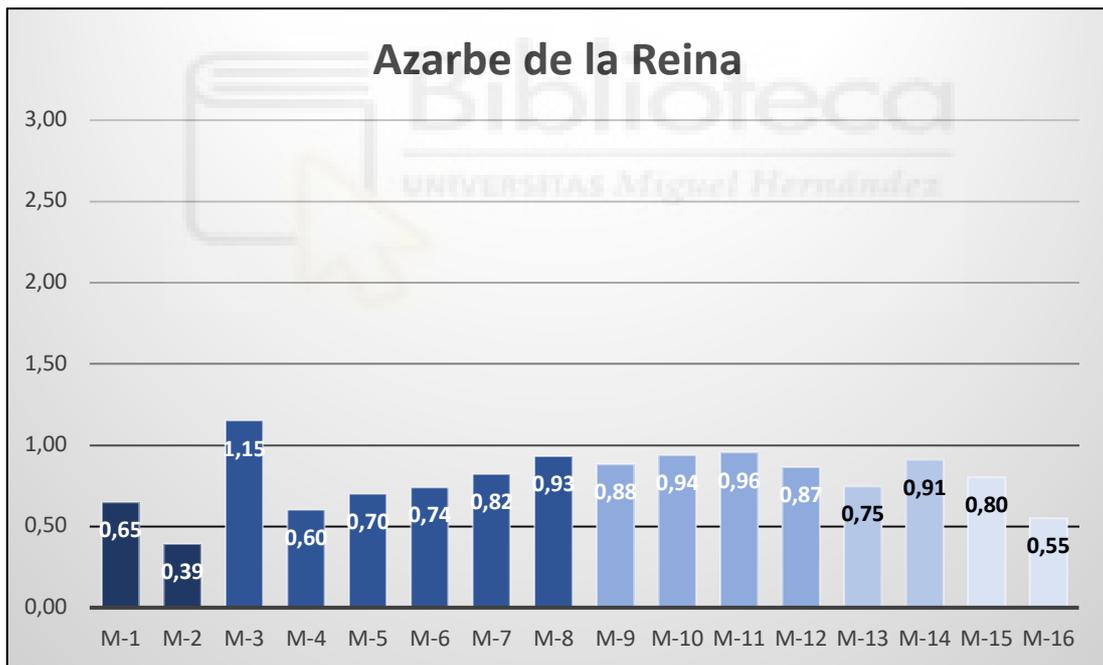
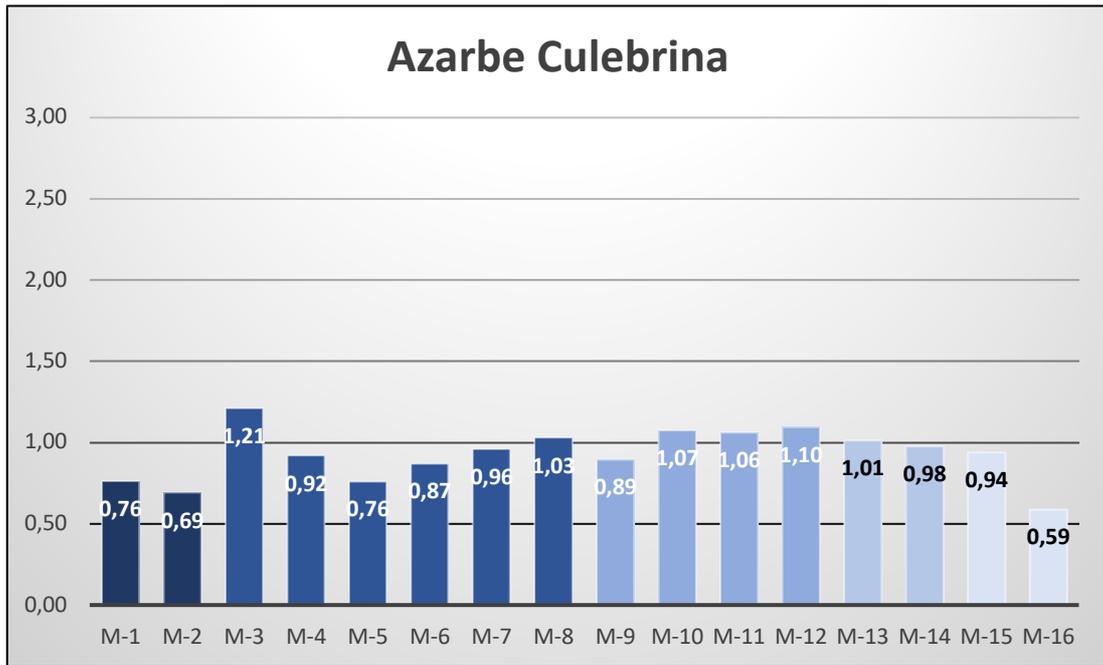
Figura 3. Gráficas de la concentración de boro (mg/L) respecto al paso de los años (2016 a 2020) en los diferentes azarbes estudiados del río Vinalopó.

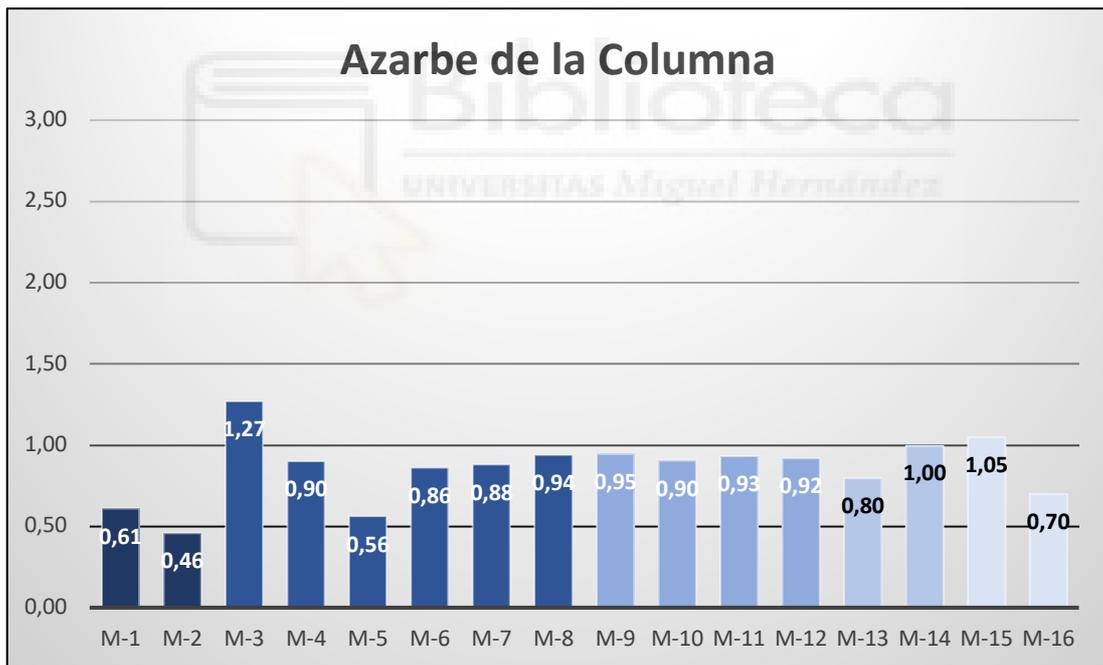
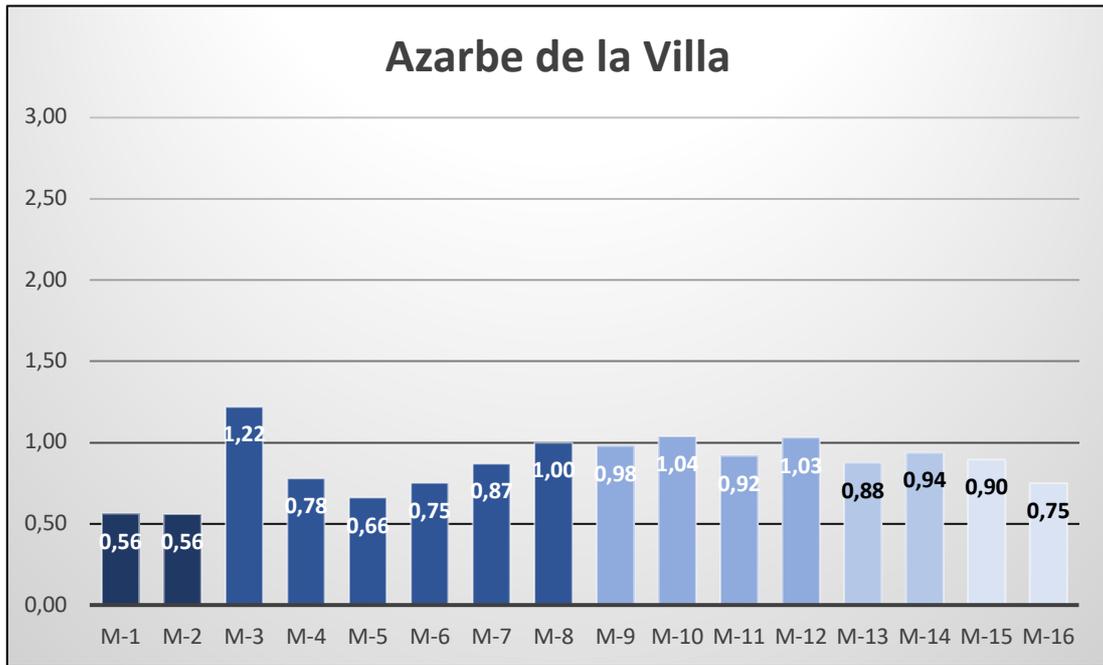
En el caso de los puntos muestreados en el río Segura, el resultado es prácticamente el mismo, de 2016 a 2018 se ve un aumento progresivo de la concentración de boro en todos los muestreos. A raíz de 2018, prácticamente casi todos los muestreos, como se observa en las gráficas, muestran una reducción de la concentración media de boro.











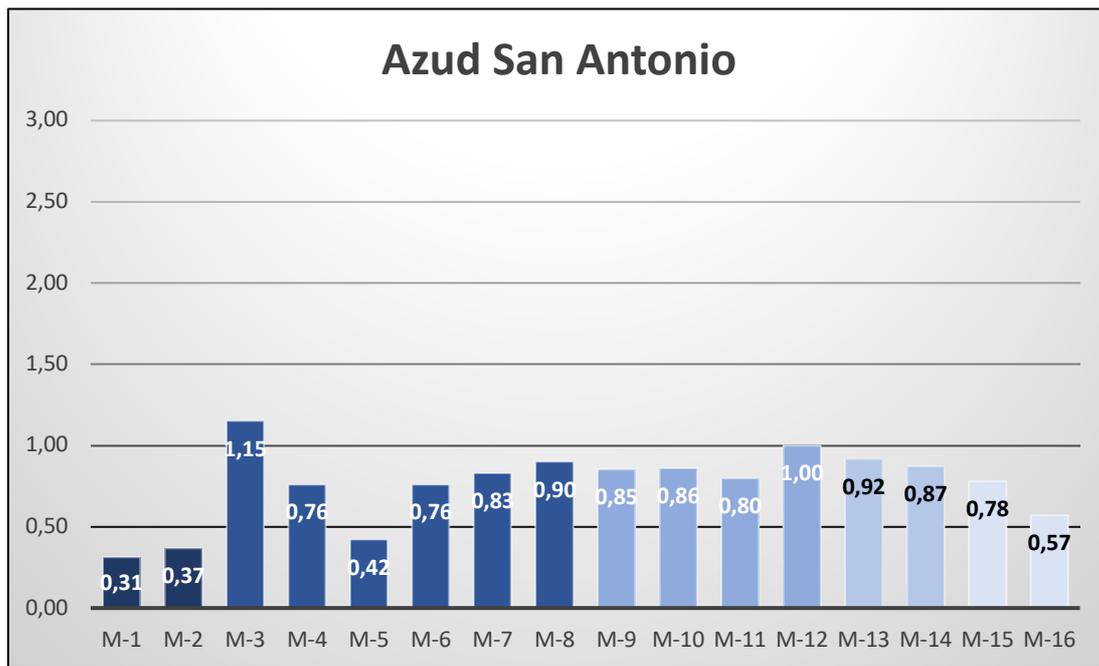


Figura 4. Gráficas de la concentración de boro (mg/L) respecto al paso de los años (2016 a 2020) en los diferentes azarbes estudiados de la desembocadura del río Segura.



## 5. DISCUSIÓN

El boro es un elemento esencial para las plantas, pero al mismo tiempo puede ser tóxico (*Martínez et al., 1999*). Se sabe que existen especies sensibles a niveles altos de boro en el suelo y en el agua de riego, especialmente los cítricos (*Martínez-Cuenca et al., 2015*). Para muchos cultivos, es necesario que haya concentraciones de boro de 0,2 mg/L en el agua de riego, pero en concentraciones mayores, entre de 1 a 2 mg/L puede ser tóxico (*Ayers y Westcot, 1994*). Naranja, limón o pomelo se encuentran entre los cultivos más sensibles a la tolerancia al boro en las aguas de riego, pudiendo padecer toxicidad con valores situados entre 0,3 y 1 mg/L (*Texas Agricultural Extension Services, 1996*).

La toxicidad del boro es un trastorno importante que afecta tanto al rendimiento como a la calidad de los cultivos. El síntoma visible típico de la toxicidad del boro consiste en la decoloración de las hojas, así como en la reducción del vigor de la planta, retraso en el desarrollo de la planta, disminución del número, tamaño y peso de los frutos (*Muntean, 2009*).

Los cultivos poseen rangos desiguales en la concentración de boro que se considera óptima, el rango entre el déficit de boro y la toxicidad de este es muy estrecho según la planta y según la etapa de desarrollo en la que se encuentre. El umbral de concentración de boro en el agua de riego se ha establecido para cultivos sensibles (0,3 mg/L) y tolerantes (2 mg/L), teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas del suelo y la interacción del boro en el suelo (*Keren, 1996*). La manzana, los higos, las uvas y los melocotones se consideran los cultivos más sensibles al exceso de boro; la cebada, el maíz, los guisantes, la patata, el tabaco y el tomate se clasifican como semitolerantes, mientras que la alfalfa, la zanahoria, el algodón, la remolacha y el nabo parecen ser los más tolerantes (*Mengel y Kirkby, 2001*).

Las regiones áridas y semiáridas, como la zona de estudio, sufren de estrés hídrico debido a la combinación de las condiciones climáticas existente, las altas presiones antrópicas, y a la gestión del agua en ocasiones deficiente. En gran parte del mundo, los recursos hídricos con frecuencia sufren graves problemas de saneamiento que producen una problemática actual y futura. Uno de los componentes inorgánicos que suponen una problemática y que posee una

difícil eliminación es el boro, es por ello por lo que el estudio que, en su comienzo en 2016, se centró en la calidad de los recursos hídricos para tener una estimación de la calidad del agua de los azarbes muestreados, tiene en cuenta actualmente la concentración de boro. Ya que, una elevada concentración de boro supondrá una difícil remediación, generando un gasto económico extra a la hora de si hay que eliminarlo por su posible toxicidad, y un malestar para los agricultores de la zona, ya que les generará bajos rendimientos en los cultivos, lo cual conlleva pérdidas económicas.

Mediante este estudio se ha observado que los valores de la concentración de boro (Tablas de 1 a 4), son muy variables. Cabe destacar que encontramos valores más altos en los muestreos realizados en el río Vinalopó, casi todos contienen una concentración de boro superior a 1 mg/L, a excepción, del Azarbe Dulce, el cual posee unas concentraciones inferiores a 1 mg/L, y los Azarbes de Dalt y Ancha, los cuales poseen valores de concentración bastante elevados ( $\geq 2$  mg/L) con respecto al resto. Estas concentraciones pueden ocasionar grandes problemas en agricultura si se emplean estas aguas para el riego, sobre todo si en las zonas muestreadas existen cultivos sensibles a boro.

Por otro lado, en el caso de los muestreos del río Segura, actualmente se encuentran concentraciones de boro inferiores o iguales a 1 mg/L en la mayoría de los azarbes, a excepción del Azarbe del Convenio, el cual posee valores superiores a 1,5 mg/L, en los últimos muestreos se ha observado un ligero descenso de la concentración de boro, no obstante, sería recomendable seguir haciendo análisis, y observar si la concentración disminuye o aumenta, ya que un aumento supondría un peligro de toxicidad para el medio. A pesar de que destacan las concentraciones  $\leq 1,5$  mg/L, siguen siendo elevadas para cultivos sensibles, pero si siguen disminuyendo pueden llegar a considerarse deficientes en cuestión de boro soluble en agua disponible para las plantas (*Fleming, 1980*).

Por tanto, para ambos ríos, las concentraciones de boro pueden suponer un problema para los cultivos sensibles, ya que pueden producir toxicidad.

## 6. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES FUTURAS

El boro es un microelemento esencial para el perfecto desarrollo y crecimiento de las plantas, es por ello por lo que la determinación de boro dentro del estudio de la calidad del agua en zonas donde la agricultura es una de las principales actividades económicas, debería tenerse bastante en cuenta junto con otros factores como pueden ser el pH, salinidad, cloruros, sólidos en suspensión, etc.

El nivel de boro tiene que mantenerse en un rango muy estrecho de concentración, ya que tanto su déficit como su exceso puede producir efectos tóxicos en las plantas, además de una toxicidad en suelos y en el agua. Si se dan suelos alcalinos o salinos, con condiciones climatológicas de precipitaciones escasas, es decir, en zonas áridas o semiáridas, los cuales son regados con aguas con abundante boro se producirá un aumento de los niveles de boro que excedan al óptimo para el cultivo, produciendo un déficit en el rendimiento y la calidad de este.

La problemática con el boro es que no posee una fácil eliminación, es decir no existe un tratamiento que consiga eliminar todo el boro exitosamente del agua. Al igual que otros compuestos inorgánicos, el boro no se elimina completamente mediante un proceso estándar de tratamiento de aguas residuales, solamente se consigue eliminar una fracción y es mediante un proceso de desalinización por ósmosis inversa. En consecuencia, ya no es que el boro tenga una difícil eliminación, sino que además su eliminación se trata de un proceso económicamente caro.

Se ha intentado resolver la problemática de la toxicidad del boro tanto en agua como en cultivos, mediante la lixiviación de boro en agua, o a través de la aplicación de compuestos orgánicos que produjesen una inactivación o inmovilización del boro en suelo. No obstante, actualmente estos procesos no son muy efectivos en áreas con valores de boro muy elevados, tanto por el factor económico, como por el práctico. Es por ello, que se han seguido haciendo estudios, una de las estrategias propuestas actualmente es el estudio de los genotipos de los

diferentes cultivos, para poder así averiguar que cultivos tolerarían de mejor manera el boro, mejorando así el rendimiento y la calidad de las cosechas para los agricultores.

Con respecto a la eliminación de boro en agua, el boro se ha intentado eliminar mediante un primer proceso de intercambio iónico específico, y un segundo proceso de desalinización por ósmosis inversa, pero este último supone un coste económico bastante alto, es por lo que se siguen estudiando métodos para su eliminación, que sean efectivos y menos caros. Un reciente estudio ha demostrado que la resina (Amberlite IRA-723) tiene la capacidad de eliminar casi el 100% de boro en condiciones de pH alto (12-15) mediante intercambio iónico, este estudio se está probando en los efluentes con alto nivel de boro en Turquía (*Polat et al. 2004*).

Es por ello, que este TFG analiza este elemento en las aguas, tanto por sus efectos tóxicos en agricultura, como para mejorar la planificación del uso de estas aguas, por si existiera la posibilidad de reutilizarlas directamente o a través de un proceso previo de desalinización. Para ambos casos, tener conocimiento del nivel de boro que poseen es muy importante.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Ayers, R.S., Westcot, D.W. (1994). Water quality for agriculture. FAO irrigation and drainage paper nº 29.
- Bingham, F.T., Strong, J.E., Rhoades, J.D., Keren, R. (1987). Effects of salinity and varying boron concentrations on boron uptake and growth of wheat. *Plant Soil* 97, 345–351.
- Capelle, K. (1961). Colorimetric microdosing of boron in aqueous medium, by means of reagents with azole or imine group derived from acids h and k. *Anal. Chim. Acta*, 24, 555-572.
- Choi, E.Y., Kolesik, P., Mcneill, A., Collins, H., Zhang, Q., Huynh, B.L., Graham, R., Stangoulis, J. (2007). The mechanism of boron tolerance for maintenance of root growth in barley (*Hordeum vulgare L.*). *Plant Cell Environ.* 30, 984–993.
- Emebiri, L., Michael, P., Moody, D. (2009). Enhanced tolerance to boron toxicity in two-rowed barley by marker-assisted introgression of favorable alleles derived from Sahara 3771. *Plant Soil* 314, 77–85.
- EPA (2001). Nutrient Criteria Technical Guidance Manual Estuarine and Coastal Marine Waters. EPA-822-B-01-003.
- European Environment Agency (2017). Diffusive sources.
- Fleming, G.A. (1980). Essential micronutrients. I: Boron and molybdenum. In: Davies, B.E. (Ed.), *Applied Soil Trace Elements*. John Wiley and Sons, New York, pp. 155–197.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1984). *Chemistry of the elements*. John Wiley & Sons, Inc.
- Jansen, L.H. (2003). Boron, elemental. In: *Kirk-othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc.
- Keles, Y., Oncel, I., Yenice, N. (2004). Relationship between boron content and antioxidant compounds in Citrus leaves taken from fields with different water source. *Plant Soil* 265, 345–353.
- Keren, R. (1996). Boron. In: Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America. Book series no. 5.
- Martínez-Cuenca, M.R., Martínez-Alcántara, B., Quiñones, A., Ruiz, M., Iglesias, D.J., Primo-Millo, E., Forner-Giner, M.A. (2015). Correction: Physiological and Molecular Responses to Excess Boron in *Citrus macrophylla* W. *PLOS ONE* 10(9): e0137941.
- Martínez, J.L., de la Fuente, M.M., Muñoz, E. (1999). El boro en los vertidos industriales. *Ingeniería Química* 9:163-169.
- Mengel, K., Kirkby, E.A. (2001). Boron. In: *Principles of plant nutrition*, 5th ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, Netherlands, pp. 621–638.
- Miwa, K., Fujiwara, T. (2010). Boron transport in plants: co-ordinated regulation of transporters. *Ann. Bot.* 105, 1103–1108.
- Moore, G. (2004). In: Moore, G. (Ed.), *Soil Guide: A Handbook for Understanding and Managing Agricultural Soils*. Department of Agriculture, Western Australia.

- Muntean, D.W. (2009). Boron, the Overlooked Essential Element. Soil and Plant Laboratory Inc., Bellevue, WA 98009. P.O Box 1648.
- Paull, J.G., Rathjen, A.J., Cartwright, B. (1991). Major gene control of tolerance of bread wheat (*Triticum aestivum* L.) to high concentrations of soil boron. *Euphytica* 55, 217–228.
- Polat, H., Vengosh, A., Pankratov, I., Polat, M. (2004). A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash. *Desalination* 164 (2), 173–188.
- Saleem, M., Khanif, Y.M., Fauziah, I., Samsuri, A.W., Hafeez, B. (2011). Importance of boron for agriculture productivity. *Int. Res. J. Agric. Sci. Soil Sci.* 1 (8), 293–300.
- Shorrocks, V.M. (1997). The occurrence and correction of boron deficiency. *Plant Soil* 193, 121–148.
- Takano, J., Wada, M., Ludewig, U., Schaaf, G., von Wire´n, N., Fujiwara, T. (2006). The Arabidopsis major intrinsic protein NIP5;1 is essential for efficient boron uptake and plant development under boron limitation. *Plant Cell* 18, 1498–1509.
- Tanaka, M., Fujiwara, T. (2008). Physiological roles and transport mechanisms of boron: perspectives from plants. *Eur. J. Physiol.* 456, 671–677.
- Tariq, M., Mott, C.J.B. (2007). The significance of boron in plant nutrition and environment-a review. *J. Agron.* 6 (1), 1–10.
- Texas Agricultural Extension Service (1996). Irrigation Water Quality Standards and Salinity Management Strategies. Ed. The Texas A&M University System.
- Warrington, K. (1923). The effect of boric acid and borax on the broad bean and certain other plants. *Ann. Bot.* 37, 629–672.