

**M. J. SÁNCHEZ MARTÍN
M. SÁNCHEZ CAMAZANO**

**LOS PLAGUICIDAS.
ADSORCIÓN Y EVOLUCIÓN EN EL SUELO**



**INSTITUTO DE RECURSOS
NATURALES Y AGROBIOLOGÍA**

TEMAS DE DIVULGACIÓN
1ª edición en 1984



Consejo Superior de
Investigaciones Científicas



Edición electrónica
promovida por CeresNet



Diputación de Salamanca

ÍNDICE TEMÁTICO

INTRODUCCIÓN.....	5
1. ¿QUÉ SON LOS PLAGUICIDAS?	7
2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS	9
3. PLAGUICIDAS ORGÁNICOS MÁS IMPORTANTES.....	11
4. FORMULACIONES Y MÉTODOS DE APLICACIÓN	15
5. LA INDUSTRIA DE PLAGUICIDAS	21
6. VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL USO DE LOS PLAGUICIDAS	23
7. EVOLUCIÓN DE PLAGUICIDAS EN EL SUELO	27
8. ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS POR LOS COLOIDES DEL SUELO	31
8.1. EFECTOS DE LA ADSORCIÓN.....	32
9. INVESTIGACIONES SOBRE EVOLUCIÓN DE PLAGUICIDAS EN SUELOS	35
9.1. PERSISTENCIA EN SUELOS.....	36
9.2. ADSORCIÓN POR SUELOS.....	39
9.3. ADSORCIÓN POR LA FRACCIÓN COLOIDAL DEL SUELO	40
10. CONCLUSIÓN.....	49

INTRODUCCIÓN

A medida que crece la población mundial aumenta también la necesidad de mantener la capacidad de producción del suelo. La obtención de la cantidad adecuada de alimentos requiere el uso de plaguicidas para alcanzar y mantener un equilibrio entre las especies vegetales deseadas y sus competidores.

Sin embargo, estos compuestos químicos utilizados en agricultura llegan en general al suelo, ya sea directa o indirectamente, y originan problemas de polución y contaminación. Como consecuencia, algunos investigadores del medio ambiente opinan que el uso de plaguicidas en agricultura debe ser reducido o prohibido, a causa del riesgo de la retención de estos compuestos por las cosechas y suelos y de su posterior incorporación a la cadena de alimentos. Por otro lado, investigadores en agricultura argumentan que el uso continuado de grandes cantidades de plaguicidas es esencial para alcanzar rendimientos máximos. Una alternativa razonable a estas dos opiniones extremas debe ser el conseguir un mejor conocimiento de la evolución de los plaguicidas en el suelo, es decir, de los procesos que afectan a estos compuestos y de la implicación de los mismos en su persistencia y bioactividad. Con este conocimiento el impacto ambiental del uso de un plaguicida en agricultura podría ser evaluado más exactamente.

La gran variedad en las propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos y la diversidad de ambientes en que ellos se encuentran y en los que los plaguicidas son utilizados, hace que sean necesarios grandes esfuerzos en investigación. Por otra parte, la complejidad de las interacciones entre el suelo y los distintos plaguicidas añadidos al mismo es un tema de gran importancia práctica aun cuando complicado desde un punto de vista científico.

Al estudio de los procesos que afectan la evolución de los plaguicidas en el suelo y preferentemente a la ADSORCIÓN POR LA FRACCIÓN COLOIDAL, como proceso fundamental, va dedicado este trabajo.

1. ¿QUÉ SON LOS PLAGUICIDAS?

Los plaguicidas son compuestos químicos que sirven para combatir los parásitos de los cultivos, del ganado, de los animales domésticos y del hombre y su ambiente.

De acuerdo con su actividad biológica pueden clasificarse en insecticidas, fungicidas, herbicidas y rodenticidas según que su toxicidad sea para insectos, hongos, malas hierbas o roedores. También existen los atrayentes, repelentes y esterilizantes de insectos que coadyuvan a su destrucción por medio de estas acciones.

Según su naturaleza química, en principio, pueden clasificarse en inorgánicos y orgánicos. Los primeros no plantean, en general, una problemática importante desde el punto de vista de su toxicidad y evolución en el suelo. Por el contrario en lo que se refiere a los orgánicos, se ha ido desarrollando una amplia gama de productos que plantea problemas de evolución en el complejo sistema del suelo.

Para que un plaguicida alcance un amplio uso en la práctica agrícola, debe reunir determinadas condiciones básicas como:

Efectividad: debe ser efectivo en la destrucción de la plaga contra la que actúa.

Selectividad: debe combatir únicamente los organismos dañinos sin perjudicar a la flora o a la fauna beneficiosas.

Economía: la utilización de un plaguicida debe producir unos beneficios que superen el gasto que supone su utilización.

Seguridad: no debe ser tóxico para las plantas útiles al hombre ni constituirse en un peligro para la salud del hombre ni de los animales domésticos.

Estabilidad: debe conservar su capacidad de acción durante un tiempo suficiente.

Posibilidad de formulación: debe ser compatible con algunos de los posibles soportes y diluyentes, dando lugar a formulaciones estables y efectivas.

A pesar de estas condiciones, muchos de los compuestos que se han utilizado como plaguicidas han sido tan estables que han originado una gran contaminación ambiental, al quedar sus residuos ampliamente distribuidos en cosechas, suelo, agua y aire en y cerca de los lugares de su uso. Debido a esto, y teniendo en cuenta la toxicidad relativamente elevada de alguno de ellos, es de gran importancia el estudio de la persistencia e interacción de estos compuestos con el ambiente, con el fin de conocer el problema y poder emplear medios para reducirlo. Esto permitiría, además, usarlos adecuadamente obteniendo de ellos el máximo beneficio con el mínimo riesgo.

2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Investigaciones recientes de dos científicos canadienses, A. Smith y D. M. Secoy, del Centro de Investigación Agrícola de Canadá en Regina, Sask, han demostrado que el origen de algunos de los actuales métodos de lucha contra las plagas se remonta hasta hace dos mil años (R. Gogerty, 1978) (fig.1). Estos investigadores han dedicado varios años a analizar la naturaleza biológica y química de los medios de lucha contra las plagas usados en la Antigüedad. Tanto los pueblos de la Grecia Antigua como los del Imperio Romano tuvieron la agricultura como una ocupación básica y de gran importancia, obteniendo sus plaguicidas de diversas fuentes vegetales y animales, así como de algunos minerales, observándose que muchos de los métodos descritos por los autores clásicos para combatir las enfermedades de hongos, malas hierbas e insectos tienen gran parecido con los métodos modernos. Smith concluye en sus investigaciones que resulta difícil calibrar a tan largo plazo el valor de las prácticas plaguicidas de las que fueron pioneros los agricultores mediterráneos.



FIG. 1. Creación artística que ilustra la aplicación de plaguicidas en la Antigüedad.

Prescindiendo de las investigaciones que se acaban de señalar, se admite comúnmente que el uso de plaguicidas es reciente, señalándose su introducción a principios del siglo pasado con descubrimientos casuales de la acción plaguicida de algunos compuestos, como el azufre, los arseniatos, el sulfato de cobre, etc...; Bonnet utilizó por primera vez el caldo bordelés (cal + sulfato cúprico), en 1886, en Francia.

En el año 1922 comienzan a utilizarse los aceites insecticidas y al mismo tiempo se descubre la acción insecticida del pelitre. El uso de las flores de pelitre (fig.2) comenzó en Persia de donde pasó al Cáucaso, introduciéndose en Europa a principios del siglo XIX. Se utilizaban las flores de pelitre secas y pulverizadas como insecticida; actualmente, a partir de ellas se obtiene un insecticida conocido como piretrina.



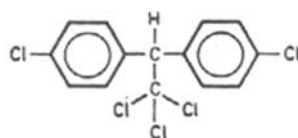
FIG. 2. Flor de pelitre (*Tanacetum cinerariifolium* (Trev) (Schulz Bip)

En el desarrollo de los plaguicidas marca una fase importante el descubrimiento de las propiedades del DDT (1,1,1- tricloro-2,2-bis (p-clorofenil)etano), realizado por Müller en 1940; aunque este compuesto había sido sintetizado y descrito químicamente a finales del siglo pasado no se conocían sus propiedades insecticidas. Después del descubrimiento de la acción insecticida del Ddt en Suiza se descubría simultáneamente en Francia y en el Reino Unido la del HCH (hexaclorociclohaxano) y algunos años más tarde Schader sintetizaba los primeros compuestos organofosforados y descubría su acción insecticida. Posteriormente, con la ayuda de los estudios científicos sobre plantas e insectos, se marca una nueva etapa en el desarrollo de nuevos herbicidas e insecticidas.

3. PLAGUICIDAS ORGÁNICOS MÁS IMPORTANTES

DERIVADOS HALÓGENOS

Son compuestos orgánicos que contienen generalmente átomos de cloro en su molécula, y que poseen una alta toxicidad para los insectos. Dentro de este grupo de compuestos el DDT sintetizado en 1874 por Zeidler, quien descubrió sus propiedades físico-químicas, tiene una gran importancia en la historia de los insecticidas. Sin embargo, sus propiedades insecticidas no fueron descubiertas hasta 1940 por Müller comenzando a desarrollarse su utilización para usos agrícolas después de la II Guerra Mundial. Actualmente su acumulación en el medio ambiente y en los seres vivos ha dado lugar a restricciones en su uso por parte de algunos países.



Fórmula química del DDT

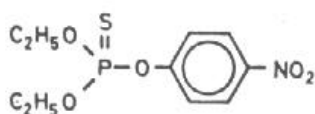
Dentro de estos compuestos podemos distinguir tres grupos:

- Derivados halógenos de hidrocarburos alifáticos que son utilizados principalmente como fumigantes: *metilbromuro, 1, 2-dicloropropano, etc...*
- Derivados halogenados de hidrocarburos alicíclicos con importancia práctica como insecticidas y fungicidas: *HCH, toxafenol, clordano, heptacloro, aldrín, dieldrín, endrín, etc...*
- Derivados halogenados aromáticos: Tienen propiedades insecticidas, acaricidas, herbicidas y fungicidas dependiendo de la naturaleza del átomo de halógeno, del número de ellos en la molécula de benceno y de su posición en el anillo: *DDT, DDD, metoxiclor, hexaclorobenceno, etc...*

Estos compuestos actúan sobre el sistema nervioso de los insectos, aunque no se conoce bien si el mecanismo de acción es por contacto o por ingestión.

COMPUESTOS ORGANOFOSFORADOS

Estos compuestos son ésteres o amidas derivadas del ácido fosfórico, tiofosfórico, ditionfosfórico, fosfónico y fosfínico. Tienen su origen en las investigaciones que se realizaron en la II Guerra Mundial sobre los gases neurotóxicos. El descubrimiento de sus propiedades insecticidas se debe a Schader, siendo el tetrafosfato de hexaetilo el primero de estos compuestos con aplicación comercial y que es, en realidad, una mezcla cuyo componente más activo es el pirofosfato de teraetilo (TEPP). Posteriormente, este mismo científico desarrolló el *paratión*, que la empresa Bayer empezó a comercializar en 1944.



Fórmula química del Paratión

La mayor actividad de estos compuestos es insecticida, aunque algunos de ellos presentan actividad nematicida, fungicida y herbicida.

Estos compuestos se caracterizan por tener un espectro de acción más estrecho que el de los organoclorados, con lo que se reduce la destrucción de otros insectos que pueden ser beneficiosos. Otras características son su baja persistencia y fácil descomposición a productos no tóxicos, baja dosis de compuesto por área tratada, metabolismo relativamente rápido en organismos vertebrados y ausencia de acumulación en los mismos, todo lo cual los hace preferibles a los organoclorados. Sin embargo, una desventaja de estos compuestos es su toxicidad, relativamente alta para los vertebrados y seres humanos, que obliga a una manipulación más cuidadosa y su persistencia, no tan corta como se creyó en principio, sobre todo en determinados tipos de suelos.

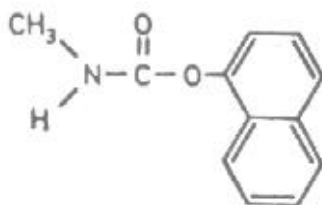
Algunos de estos compuestos actúan como insecticidas sistémicos, es decir, que son absorbidos por las hojas y parte aérea de la planta, aunque el órgano más común de absorción es la raíz, quedando la planta con niveles tóxicos para determinados parásitos.

Entre los compuestos organofosforados utilizados pueden considerarse, además del *paratión* y el *metilparatión*, otros como *malatión*, *dimetoato*, *monocrotofos*, *diazinón*, *azinfosmetil*, *disulfotón*, *forato*, *etión*, etc.

La toxicidad y la acción insecticida de estos compuestos son atribuidas a la inhibición de la actividad acetilcolinesterasa, enzima que se encuentra en las células nerviosas de los insectos y cuya desactivación paraliza su sistema nervioso.

DERIVADOS DEL ACIDO CARBAMICO, TIOCARBAMICO Y DITIOCARBAMICO

Los insecticidas a base de carbamatos fueron desarrollados por la firma Geigy a finales de los años 40 e introducidos por primera vez en Europa en 1953 con el *isolán*. En Estados Unidos el primer insecticida utilizado en gran escala y todavía en uso fue el carbaril, introducido en 1958 por la Unión Carbide bajo la denominación comercial de sevin, producto de gran actividad y amplio espectro de acción, siendo además barato, estable y relativamente poco tóxico.



Fórmula química del Sevin

Los carbamatos pueden tener propiedades insecticidas y herbicidas. En el primer caso la máxima actividad corresponde a los derivados N-alkil-carbamato de alquilo o arilo y los N, N-dialquilarbamatos de hidroxiheterociclos. Entre estos compuestos tienen importancia práctica el *aldicarb*, *bigón*, *pirolán* y *carbofuran*. En cambio, los derivados N-arilcarbamatos tienen actividad herbicida, como el *asulán*, *betanal* y *barbán*, algunos de los cuales pueden ser sistémicos.

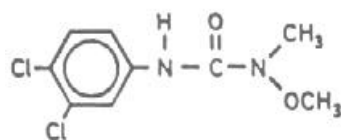
Los derivados tio- y ditiocarbamatos, en general, tienen propiedades herbicidas, aunque alguno de ellos presenta también actividad fungicida. Entre estos compuestos se encuentran el *molinato*, *vapán* y *vegadex*.

Este grupo de plaguicidas presenta algunas ventajas frente a los compuestos organofosforados como son su eficacia contra insectos resistentes a estos últimos y su mayor seguridad de manejo, pero también presenta desventajas ya que son de producción más difícil, más caros y de mayor toxicidad frente a los insectos polinizadores.

Su modo de acción es el mismo que el de los insecticidas organofosforados, es decir, inhiben la actividad de la acetilcolinesterasa.

DERIVADOS DE LA UREA Y DE LA TIIOUREA

Estos compuestos presentan principalmente propiedades herbicidas que aumentan notablemente con la presencia de átomos de halógeno en la molécula destacando entre ellos fenurón, monurón, linurón y fluometurón.

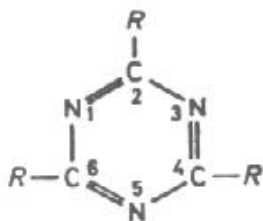


Fórmula química del Linurón

Se utilizan principalmente como esterilizantes, en terrenos donde se quiere evitar el crecimiento de todo tipo de plantas y en tratamientos de preemergencia. Actúan inhibiendo la reacción de Hill y por tanto impidiendo el proceso normal de fotosíntesis.

COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS

Constituyen un grupo de compuestos con gran actividad sobre todo herbicida. Pueden ser heterocíclicos de 5 ó 6 átomos y con 1,2 ó 3 heteroátomos en el anillo siendo los más importantes las triazinas sustituidas. Presentan también interés algunos derivados de diazinas (piramín), de la piridina (piclorán) y del triazol (aminotriazol).



Fórmula general de triazinas

La acción fundamental de estos compuestos como la de todos los herbicidas es el bloqueo de la fotosíntesis ya que a concentraciones muy bajas se reduce la fijación de CO_2 y se inhibe la síntesis de la glucosa.

4. FORMULACIONES Y MÉTODOS DE APLICACIÓN

Los *principios activos* donde radica la actividad valorable del plaguicida se obtienen en la industria química con un grado de pureza entre el 75 y el 90%. En general, estos principios constituyen sólo una pequeña proporción del producto final que se vende al agricultor, ya que la mayoría de las sustancias químicas plaguicidas logran su efecto en dosis muy pequeñas, que a veces representan unos pocos gramos de ingrediente activo por hectárea de cultivo. Como no es posible medir correctamente y distribuir con uniformidad en el campo esas cantidades diminutas lo que se hace es acondicionar esos productos para su empleo en una *formulación* que pueda ser utilizada bien de forma directa o dispersada en el agua.

La formulación contiene la *materia activa* o el *producto técnicamente puro* más o menos diluido en un soporte sólido o en un disolvente líquido y además sustancias auxiliares o coadyuvantes que son capaces de modificar ventajosamente las propiedades físicas, químicas y biológicas de los plaguicidas aumentando su eficacia. Entre ellas se encuentran emulgentes, adherentes, fluidificantes y estabilizantes.

La “*materia activa*”, en muchos casos, es idéntica al principio activo pero en otros lo contiene como un isómero o bien combinado en forma de óxidos, ésteres, sales u otros compuestos.

El “*producto técnico*” es el producto obtenido en la síntesis industrial, que además de la sustancia química útil contiene una determinada proporción de otras sustancias próximas o relacionadas y, además, impurezas de fabricación.

Las diversas formas de aplicación de los plaguicidas requieren distintos tipos de formulaciones. Las más importantes son las siguientes:

Polvos para espolvoreo y *polvos humectables*, productos finamente divididos constituidos por el plaguicida mezclado con un material inerte. Los polvos humectables se mezclan,

además, con sustancias mojantes que facilitan la suspensividad del producto en el agua, pulverizándose después esta suspensión acuosa.

Granulados, productos preparados con materias inertes en forma de granos de pequeño tamaño que pueden aplicarse directamente al suelo.

Líquidos para pulverizar o diluir, preparaciones en las que el plaguicida líquido está disuelto, generalmente, en un disolvente derivado del petróleo. Se aplican directamente o después de una simple dilución en un disolvente.

Líquidos emulsionables, preparaciones en las que el plaguicida líquido está disuelto junto con los emulgentes que hacen posible la formación de una emulsión estable cuando se diluye o se agita en el agua.

Emulsiones, productos preparados en forma de emulsión que se aplican directamente previa su disolución en agua.

Con el fin de obtener la máxima eficacia en la aplicación de un plaguicida, el producto deberá ser distribuido de forma uniforme en toda la parcela tratada, evitando que sus partículas se escapen por deriva a otros lugares que no se deseen tratar, bien sea, por deriva directa (componente horizontal del viento) o indirecta (viento o corrientes convectivas o térmicas ascendentes), o bien por evaporación y difusión. La pérdida de producto fuera de la zona de tratamiento, supone, además de una menor eficacia y mayor gasto de producto, el riesgo de contaminación de zonas cercanas a las de tratamiento.

Los factores que afectan a la distribución del producto pueden agruparse en tres grupos:

1. FACTORES METEOROLÓGICOS

El viento es la causa principal de la deriva directa. Su velocidad debe ser menor de 2 m/s en los espolvoreos y aplicaciones aéreas de productos líquidos atomizados (gotas cuyo diámetro es inferior a 0,1 mm)

La temperatura es causa de la deriva indirecta como consecuencia del calentamiento desigual de las capas de aire que dan lugar a corrientes térmicas convectivas que producen ascendencias y turbulencias del aire. Estas hacen que las partículas asciendan a alturas desde las cuales pueden derivar a grandes distancias reduciendo su incidencia sobre el cultivo que se desea tratar. Este factor y la humedad del aire influyen también en la evaporación de las gotas y en la acción del producto aplicado.

2. FACTORES INHERENTES A LAS FORMULACIONES Y CALDOS

Cuando se trata de aplicaciones líquidas o espolvoreos el tamaño medio de la gota y la finura del polvo influyen en la cobertura y penetración del compuesto, así como en la deriva, siendo importante en ambos casos el peso específico. En las formulaciones sólidas el tamaño de los granulados o microgranulados influyen en la adherencia y en la uniformidad de la distribución.

3. FACTORES INHERENTES A LOS MEDIOS Y EQUIPO DE APLICACION

En los medios de aplicación aéreos (fig. 3) han de tenerse en cuenta las características especiales de los aparatos utilizados. En los aviones, los remolinos causados por la hélice y los extremos de las alas así como la altura del vuelo y la velocidad del aparato, influyen en la distribución del producto, siendo necesario optimizar la interrelación de los tres factores para obtener el mayor rendimiento.



FIG. 3. Aplicación aérea de plaguicidas, utilizada en el tratamiento de áreas extensas.

En los tratamientos de aplicación terrestre (fig.4), la altura a la que se aplica el producto en los cultivos es muy baja, por lo que si el viento no es muy fuerte la influencia de la deriva directa es escasa a no ser que se trabaje con polvo o con gotas muy finas.

Debido al coste de los tratamientos químicos y a la posibilidad de producir efectos tóxicos, es muy importante que el equipo pulverizador esté en perfectas condiciones. En la figura 5 se muestran los resultados de una inspección de estos aparatos realizada en una granja alemana (Tislter y Kohsiek, 1973). La conclusión fue desalentadora ya que más del 75 % de los pulverizadores funcionaba con alguna deficiencia.



FIG. 4. Aspersión manual de plaguicida.

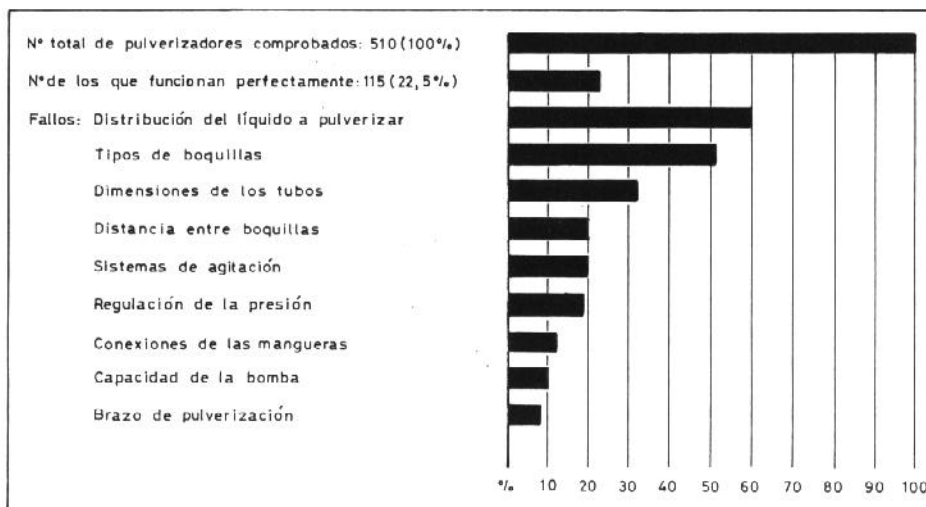


FIG. 5. Análisis de los fallos encontrados en un estudio sobre maquinaria de fumigación.

Los equipos de aplicación regulan la salida del plaguicida y lo lanzan al aire directamente, desde donde se distribuye sobre los cultivos por deposición siendo las características de esta función directa del tipo de equipo utilizado.

El lanzamiento y arrastre del producto en las aplicaciones aéreas tiene lugar mediante una corriente de aire que se forma al paso del avión. En el caso de las aplicaciones terrestres de plaguicidas líquidos una bomba expulsa el producto al exterior del depósito y lo lanza al aire finamente dividido. Finalmente en los espolvoreos, un ventilador rotatorio lanza un chorro de aire que arrastra el polvo al exterior.

Actualmente se utilizan técnicas especiales antideriva que permiten minimizar los riesgos de contaminación y residuos causados por la deriva en sus distintas fases y que se basan en el control del producto a aplicar. Este control puede conseguirse mediante la adición de productos especiales que inciden sobre el tamaño de las partículas y sobre su peso específico, o bien mediante la utilización de equipos especiales de aplicación que producen gotas gruesas y por tanto más pesadas.

En consecuencia, para conseguir la máxima actividad y a su vez disminuir la contaminación que se puede originar en la aplicación de un plaguicida será conveniente utilizar formulaciones de productos biodegradables, de baja toxicidad, de características físicas adecuadas y a concentraciones lo más bajas posible, así como realizar las aplicaciones en condiciones atmosféricas correctas, utilizando los medios adecuados y de la forma más apropiada.

5. LA INDUSTRIA DE PLAGUICIDAS

Los productos con propiedades plaguicidas son compuestos químicos de estructuras moleculares complejas y biológicamente activos. Su proceso de comercialización es largo y costoso, ya que se requieren ensayos exhaustivos para examinar sus efectos no sólo en el organismo que se desea atacar y en la planta o animal hospedadores, sino también en otros organismos a los que se puede llegar, ya sea directamente o a través de la cadena alimenticia. *Es necesario un gran esfuerzo para comprobar que su seguridad y eficacia son satisfactorias.*

El estudio de una determinada sustancia como plaguicida se emprende si existe una base científica de que puede tener la actividad biológica deseable, bien por su semejanza estructural con un producto conocido o bien porque lo sugieran estudios fundamentales de la fisiología o bioquímica de la plaga. a partir de la obtención de un compuesto nuevo se inicia todo un proceso de ensayos hasta su comercialización.

Desde el punto de vista del fabricante deben satisfacerse dos criterios básicos: *Actividad biológica adecuada comparada con las necesidades y con las existencias de productos en el mercado y rentabilidad sobre la inversión.*

De acuerdo con esto se realizan inicialmente distintos tipos de ensayos:

1. *Ensayos en laboratorio* que indican si el compuesto tiene cierta actividad biológica, aunque para tener un mejor conocimiento del potencial del producto es preciso realizar ensayos de campo en distintas regiones y climas representativos de las condiciones en las que se utilizará finalmente el producto. Estos ensayos de campo sirven, además, para estudiarlos efectos del producto mismo y de sus productos de descomposición en el suelo y en los tejidos vegetales y animales, así como para detectar los residuos que pudieran generar.

2. *Investigaciones toxicológicas*, efectuadas principalmente con animales de laboratorio que tratan de determinar las dosis con las cuales se producen los efectos toxicológicos y la naturaleza de tales efectos. Los primeros estudios tienen como fin indicar el nivel al cual una

sola dosis del ingrediente activo es tóxica para los mamíferos. En la etapa siguiente generalmente se observan los efectos de dosis repetidas en los estudios de largo plazo con el fin de comprobar, de acuerdo con las exigencias de los toxicólogos, que el nuevo compuesto no tiene otros efectos.

3. *Estudios sobre residuos* que tratan de identificar la naturaleza de los compuestos químicos y los niveles de residuos de plaguicidas que quedan después de utilizar el producto, en el vegetal tratado y también en el suelo, agua y aire del lugar de aplicación con el fin de observar los efectos ambientales.

Todos estos datos, que es necesario presentar a las autoridades gubernamentales para el registro de un nuevo producto, constituyen las bases de las decisiones sobre las precauciones de uso y la determinación de la aceptación toxicológica de los residuos que quedarán en el cultivo. También sirven para advertir sobre posibles problemas ambientales y la necesidad de tomar medidas previas para evitarlos.

Terminados los ensayos prácticos se procede a *la fabricación del producto*, determinando el mejor método para obtenerlo y estableciendo el proceso químico más prometedor según la economía de los métodos. A partir de aquí, se procederá a la construcción de una nueva planta de manufactura de productos fitosanitarios.

Antes de la comercialización del producto habrán transcurrido de 7 a 10 años, habiéndose realizado inversiones superiores a los 35 millones de dólares, por lo que no tendría sentido desarrollar un nuevo producto si no existiera un mercado para la venta del mismo. Por ello las funciones de investigación y de mercado colaboran coordinadamente, sobre todo en las primeras fases del desarrollo para que no se desperdicie la inversión. los investigadores examinan las directrices de la política gubernamental en materia agrícola que le servirán de asesoramiento para encaminar sus esfuerzos en la dirección correcta.

6. VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL USO DE LOS PLAGUICIDAS

Según las estadísticas actuales de la FAO dos tercios de la Humanidad están subalimentados. Por consiguiente el aumento de la producción agrícola es una necesidad, siendo preciso ampliar las áreas cultivadas y el rendimiento de las explotaciones.

La lucha contra las plagas es uno de los métodos más importantes para aumentar la productividad de las explotaciones agrícolas, ya que las pérdidas causadas por las plagas son muy elevadas. Se ha calculado que alrededor de un tercio de la producción alimenticia del mundo se perdería si los agricultores no utilizaran productos químicos para contrarrestar el efecto de las plagas de los cultivos, de las enfermedades de las plantas y la competencia de las malas hierbas. Además de este aumento de los rendimientos, la disminución de las grandes fluctuaciones de las cosechas debidas a las plagas y el ahorro de mano de obra debido al uso de los plaguicidas tienen gran importancia económica.

Tampoco conviene olvidar que los insectos parasitan el ganado, destruyen la madera y las plantas destinadas a usos industriales y transmiten enfermedades al hombre. Consecuencia de ello ha sido el rápido incremento de las ventas de productos agroquímicos a partir del desarrollo de la industria moderna en la década de los años 40 con un aumento aproximado del 10 % anual. En 1981 las ventas en todo el mundo, incluyendo usos no agrícolas, ascendieron a 17.500 millones de dólares, de los cuales unos 14.000 millones correspondieron a productos fitosanitarios. Dos tercios de estas ventas se realizaron en zonas de agricultura intensiva de Europa Occidental, Norteamérica y Japón.

Sin embargo el uso de plaguicidas presenta varios inconvenientes que son necesarios tener en cuenta. Hay que considerar en primer lugar que *los plaguicidas alteran el balance de la naturaleza desequilibrando los sistemas ecológicos*. Este hecho tiene gran trascendencia, ya que, como es sabido, el suelo es un ecosistema francamente complejo, en el que coexisten multitud de poblaciones animales, vegetales y microbianas que mantienen entre sí y con el agua y los elementos minerales edáficos un equilibrio dinámico muy preciso. La alteración de este equilibrio por la introducción de unos agentes químicos tan activos, como suelen ser los pla-

guicidas, producen una serie de fenómenos variados que probablemente afectan a muchos de los elementos biológicos del suelo.

Al mismo tiempo, los insectos y algunos otros parásitos pueden desarrollar razas resistentes a los plaguicidas lo que hace necesario utilizar dosis mayores o productos de mayor efectividad. La flora y la fauna también pueden ser afectadas por la aplicación de un plaguicida, en la zona donde se realiza el tratamiento o incluso en regiones más extensas. Los residuos de estos compuestos pueden llegar a zonas más lejanas del área de aplicación arrastrados por el viento, cursos de aguas continentales, corrientes marinas y a través de las cadenas biológicas.

Si se tiene en cuenta que todos los plaguicidas son tóxicos en mayor o menor grado para el hombre, es necesario destacar también este aspecto estando su peligrosidad relacionada con:

- a) La manipulación de los compuestos
- b) La toxicidad residual en alimentos
- c) Su evolución en el suelo

El *manejo de estos compuestos* lleva consigo unos riesgos de intoxicación que deben ser tenidos en cuenta por las personas que los manipulan y aplican. La toxicidad se establece mediante ensayos en animales de experimentación y su expresión cuantitativa se representa mediante la dosis letal media DL50, que corresponde a la cantidad de plaguicida necesario para causar la muerte al 50% de los individuos que componen el lote de ensayo. La DL50 se representa en miligramos de plaguicida por kilogramo de peso de animal tratado en el ensayo. Cuanto menor sea su valor, mayor será la toxicidad del compuesto. En la figura 6 se presentan los valores DL50 para una serie de plaguicidas organofosforados y organoclorados (Report of the Secretary's Commission on Pesticides and their relationship to environment health). Este índice puede hacer referencia a la toxicidad oral aguda, crónica o dérmica según que resulte a) de la ingestión, de una sola vez, de una cantidad determinada de tóxico, b) de la ingestión de las partes por millón de tóxico presentes en la dieta alimenticia, sucesivamente durante días, y c) de la absorción del compuesto a través de la piel.

Existen diferencias de toxicidad muy grandes incluso entre plaguicidas del mismo tipo y de estructura química semejantes. Las autoridades regulan la distribución y aplicaciones de los productos más tóxicos y en algunos casos pueden llegar a prohibir su uso.

Dada la diversidad de materias primas y formulaciones se especifica por medio de letras, en la etiqueta de cualquier producto comercial registrado, la peligrosidad general del mismo, para la fauna terrestre y acuícola. Las letras varían de la A a la D, incrementándose en este orden la toxicidad para las especies en que esté indicada. Estas letras son sustituidas actualmente por los términos de baja peligrosidad (A), nocivo (B), tóxico (C) y muy tóxico (D).

Los productos de categoría D se han suprimido prácticamente, ya que su manejo está legislado de forma que se hace difícil su utilización y venta.

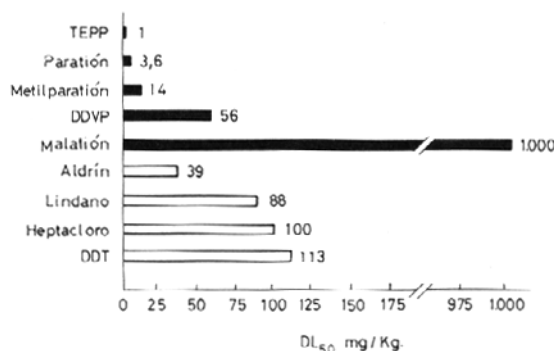


FIG. 6. Toxicidad relativa de algunos plaguicidas organofosforados y organoclorados.

La *toxicidad residual* se refiere a los residuos en los alimentos y a la contaminación del medio biológico. La presencia de residuos de plaguicidas puede dar lugar a una intoxicación de los consumidores. Este hecho se evita estableciendo unas tolerancias de residuos en las que se especifica la cantidad máxima en mg. de plaguicida por Kg. de producto vegetal que puede admitirse en los alimentos en base a la toxicidad del producto activo y a la proporción del alimento en la dieta normal. Para evitar la presencia de un residuo superior al tolerable, se determinan los tiempos mínimos que deben transcurrir entre la aplicación del plaguicida y la recolección de la cosecha.

Los Organismos Internacionales, como la FAO (Organización para la Agricultura y al Alimentación) y la OMS (Organización Mundial de la Salud), han establecido los niveles máximos admisibles respecto a la ingestión de plaguicidas normalmente utilizados en distintos países, siendo las autoridades nacionales las encargadas de establecer una legislación apropiada y vigilar cuidadosamente los residuos de los plaguicidas mediante controles analíticos adecuados.

La toxicidad relacionada con *la evolución de los plaguicidas en el suelo*, se expone en apartados sucesivos al tratar detalladamente este proceso dada su importancia.

De todo lo anteriormente expuesto podemos resumir que los plaguicidas son productos que, junto a una gran utilidad económica, presentan riesgos de importancia variable. En consecuencia, resulta imprescindible la comprobación de que su eficacia sea superior a unos mínimos aceptables y que los riesgos derivados de su manipulación y aplicación sean perfectamente controlables.

Para conseguir los objetivos será necesario que el agricultor efectúe una buena práctica agrícola. En definitiva, deberá seguir fielmente las instrucciones de uso del producto, efectuará únicamente los tratamientos necesarios evitando tratamientos por rutina, elegirá sólo plaguicidas autorizados sobre el cultivo, no aplicará dosis superiores a las recomendadas, el método de

aplicación será lo más uniforme y regular posible y el momento de aplicación será tal que actúe sobre la plaga en su forma más vulnerable y con la suficiente antelación a la fecha de recolección para que se cumpla el plazo de seguridad entre tratamiento y recolección.

Al mismo tiempo, la Administración, consciente de la problemática que presentan estos productos, debe adoptar las medidas adecuadas para garantizar al usuario que los productos que puede adquirir en el mercado son suficientemente eficaces y seguros. En España desde 1942 está prohibida la fabricación, importación y comercialización de cualquier plaguicida que no haya sido inscrito en el Registro Oficial Central de productos fitosanitarios del Ministerio de Agricultura. La inscripción en dicho registro está precedida de una laboriosa homologación que abarca la comprobación de su eficacia, de sus características físico-químicas, y la evaluación de su peligrosidad bajo los distintos aspectos ya mencionados.

Actualmente existe una legislación clara y completa al respecto a partir del 24 de Enero de 1984, fecha en que se publica el Reglamento Técnico Sanitario.

Para finalizar señalaremos que también corresponde a los Gobiernos promover planes de investigación y desarrollo en torno a la protección de cultivos y del medio ambiente. Esta investigación, no comercial, debe desempeñar un papel importante al lado del emprendido por la industria, ya que por su propia naturaleza las compañías químicas tienen que fijarse objetivos definidos, es decir, descubrir, desarrollar y comercializar nuevas sustancias susceptibles de venderse a tal escala que produzca beneficios además de amortizar la inversión inicial. Limitadas de esta forma, no pueden emprender todas las investigaciones sobre protección de cultivos necesarias en una agricultura desarrollada.

Los aspectos a considerar para el uso racional de los plaguicidas pueden esquematizarse en la figura 7.



Fig. 7. Aspectos a considerar para el uso racional de plaguicidas.

7. EVOLUCIÓN DE PLAGUICIDAS EN EL SUELO

Cuando un plaguicida se aplica al campo, bien en forma de pulverización o líquido se distribuye en las distintas fases del ambiente suelo, agua, aire, animales y plantas (fig. 8). La distribución tendrá lugar de forma que la concentración en cada una de las fases sea función tanto de las propiedades químicas del compuesto como de la fase.

El estudio de la interacción de los plaguicidas con la fase suelo, sustrato primario y más importante, tiene especial interés, ya que la mayor parte de los mismos llega a ponerse en contacto con la superficie de éste ya sea directa o indirectamente por lo que se hace necesario conocer su evolución en este sistema.

Los mecanismos que influyen en la persistencia y evolución de plaguicidas en el suelo están esquematizados en la figura 9. Estos mecanismos pueden actuar solos o en combinación sobre la estructura de los diferentes productos específicos y dependen de otras variables, como humedad, temperatura, materia orgánica, tipo de arcilla, pH, intercambio iónico del suelo, así como de las características físicoquímicas del compuesto de que se trate. sucesivamente considerados son:

Descomposición química que tiene lugar por procesos de oxidación, reducción, hidroxilación, dealquilación, rotura de anillos, hidrólisis e hidratación.

Descomposición fotoquímica que se produce por efecto del espectro de luz ultravioleta de la luz solar. Las fuentes de luz y su intensidad regulan el grado de descomposición de un compuesto.

Descomposición microbiana, la acción de los microorganismos del suelo sobre los plaguicidas es probablemente el mecanismo de descomposición más importante. los microorganismos del suelo, bacterias, algas y hongos, obtienen alimento y energía para su crecimiento por descomposición de estos compuestos orgánicos sobre todo cuando carecen de otras fuentes.

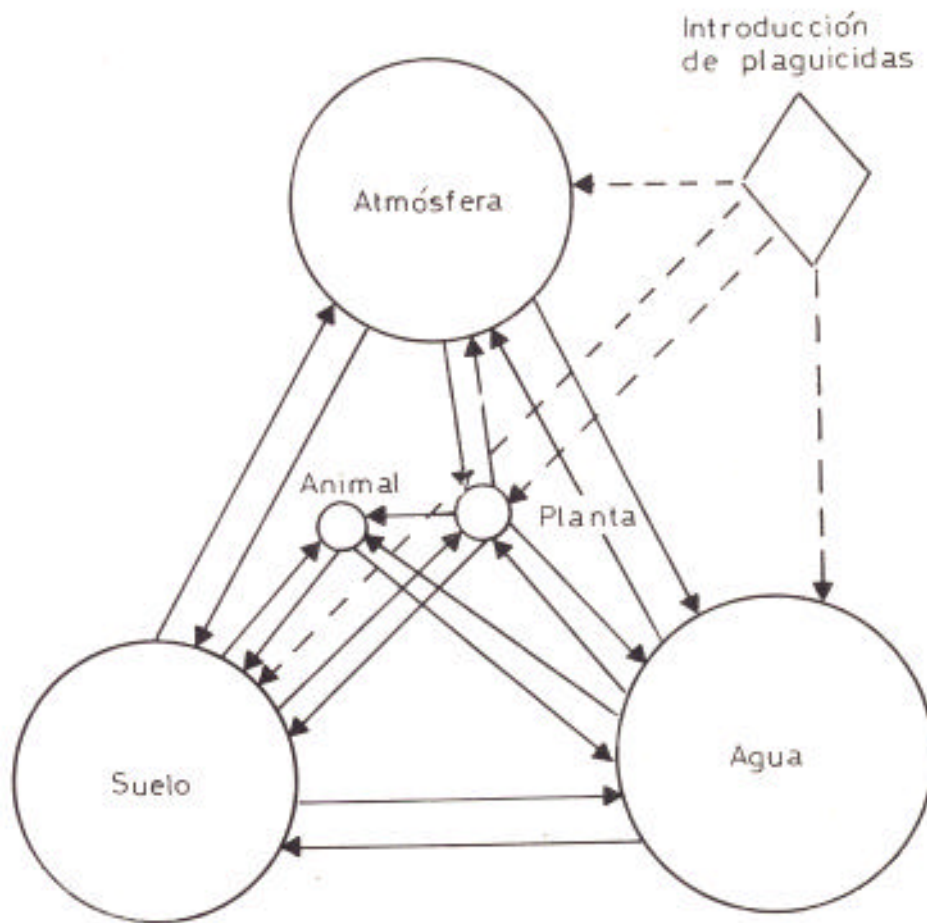


FIG. 8. Representación esquemática de la distribución de un plaguicida en las distintas fases del ambiente.

Volatilización o pérdida del compuesto en forma de vapor. Todas las sustancias orgánicas son volátiles en algún grado dependiendo de su presión de vapor, del estado físico en que se encuentren y de la temperatura ambiente.

Movimiento, el transporte de un plaguicida en el suelo, por disolución o arrastre mecánico, se hace bajo la influencia del agua, bien de las precipitaciones atmosféricas que favorecen el movimiento de convección, bien de la imbibición que permite un desplazamiento por difusión molecular. El grado de lixiviación está influido por las características físicoquímicas del suelo, solubilidad del producto, frecuencia e intensidad de la lluvia, etc.

Descomposición por las plantas y organismos como consecuencia de los procesos metabólicos que tienen lugar en las plantas.

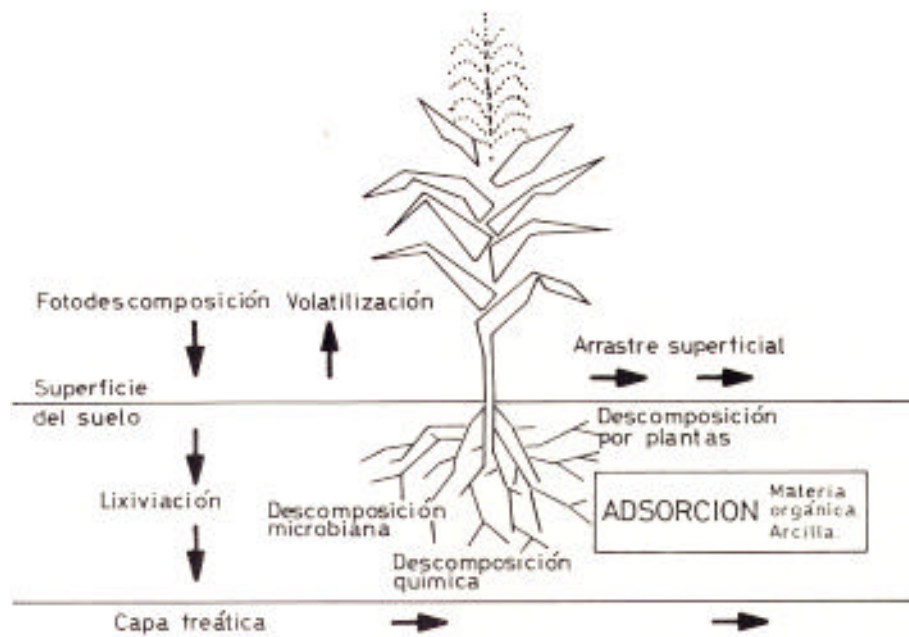


Fig. 9. Esquema de los mecanismos que influyen en la evolución de plaguicidas en el suelo.

ADSORCIÓN, FENÓMENO DE ATRACCIÓN ENTRE UNA SUPERFICIE SÓLIDA Y UN LÍQUIDO O UN VAPOR. POR ESTE MECANISMO, LAS MOLÉCULAS DE PLAGUICIDA PUEDEN SER ADSORBIDAS O RETENIDAS POR LOS COLOIDES PRESENTES EN EL SUELO, ARCILLA Y MATERIA ORGÁNICA, DURANTE EL PROCESO DE LIXIVIACIÓN.

Cuando un plaguicida es adsorbido su concentración en la solución del suelo disminuye, estableciéndose un equilibrio entre las concentraciones de materia activa disuelta y adsorbida. El mecanismo de desorción del compuesto dependerá principalmente de la energía de adsorción. Cuanto mayor sea esta energía, más difícil será la desorción del plaguicida de nuevo a la solución del suelo.

8. ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS POR LOS COLOIDES DEL SUELO

De todos los mecanismos implicados en la evolución de plaguicidas en el suelo mencionados en el apartado anterior, la adsorción- desorción es el más importante por influir directa o indirectamente en la magnitud y efecto de los otros. Es fácil comprender que la adsorción influye en el lavado, en la volatilización e incluso en la biodegradación por microorganismos ya que éstos no pueden degradar el plaguicida si éste es inaccesible. Se ha demostrado que los sustratos que no son accesibles a los microorganismos no son atacados o lo son más lentamente.

El proceso de adsorción de plaguicidas por el suelo se refiere, como ya hemos indicado, a la interacción entre estos compuestos y las partículas del suelo por lo que estará íntimamente relacionado con la superficie específica y con las propiedades físico-químicas de estas partículas y en consecuencia con el tamaño de las mismas. De ahí que la fracción coloidal será la más activa en este proceso, o sea, la que tendrá mayor facilidad para retener moléculas de plaguicidas.

La fracción coloidal del suelo está constituida por una *parte orgánica (materia orgánica)* y una *parte inorgánica (minerales de la arcilla)*. Las interacciones entre las moléculas de plaguicidas y las fracciones coloidales del suelo están influidas considerablemente por la humedad, temperatura, pH, y contenido de minerales y materia orgánica del suelo. a su vez también están relacionadas con las características de los compuestos orgánicos, en cuanto a su solubilidad en el agua, polaridad, tamaño molecular y características químicas.

De acuerdo con esto, el margen de adsorción de un plaguicida por el suelo puede extenderse desde poco o nada hasta una inactivación total, dependiendo estas diferencias de la naturaleza de la fracción coloidal y de la estructura química del compuesto. así, estudios experimentales han demostrado que de los plaguicidas de uso más frecuente (clorados, fosforados, carbamatos), son los fosforados los más fuertemente inactivados en el suelo, tanto en suelos minerales como en suelos orgánicos, debido a que son los más fácilmente adsorbidos por el suelo.

De acuerdo con todo ello, en la Unidad de Físico-Química y Mineralogía de Arcillas del Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca se trabaja desde hace varios años en estudios sobre interacción de minerales de la arcilla con un grupo de plaguicidas ampliamente utilizados en la actualidad: *Plaguicidas organofosforados*.

Los estudios han permitido establecer el mecanismo de interacción entre estos compuestos y la montmorillonita, mineral de la arcilla que tiene una gran capacidad de adsorción y es un componente común de grandes grupos de suelos. Las investigaciones llevadas a cabo, que han dado lugar a varias publicaciones (Sánchez Camazano y Sánchez Martín, 1983 a), 1983 b), 1984) han permitido además establecer relaciones entre la estructura de los compuestos y el mecanismo de adsorción por montmorillonita.

Los resultados obtenidos en estos trabajos son de gran interés con vistas a la fabricación de plaguicidas y de formulaciones más bioactivas y menos contaminantes en el suelo.

8.1. EFECTOS DE LA ADSORCIÓN

La adsorción de plaguicidas por los coloides del suelo puede modificar su:

- a) Actividad
- b) Persistencia
- c) Degradación

a) Da lugar a una *inactivación de los plaguicidas*, ya que estas moléculas al quedar bloqueadas no pueden ejercer su efecto tóxico. Para que estos compuestos sean efectivos en el suelo deben aplicarse en dosis determinadas. Así, si el suelo tiene textura arcillosa y la adsorción tiene lugar en gran cantidad, las dosis de aplicación deberán ser superiores a las normales si se quieren conseguir los efectos deseados.

b) Origina un *aumento de la persistencia* de estos compuestos en el suelo con el consiguiente riesgo de contaminación. Si la adsorción produce una separación irreversible de la molécula de la forma activa, entonces la pérdida de actividad será permanente, pero si se producen cambios en las condiciones ambientales de temperatura o humedad, o en la estructura del suelo se pueden originar desprendimientos lentos del compuesto al estado disponible, de modo que vuelve a entrar en el sistema biológico, pero ahora a concentraciones demasiado bajas para ser significantes en el control de las plagas, aunque posiblemente a niveles suficientemente altos para entrar de alguna forma en la cadena de alimentos y ser nocivo a determinados organismos, diferentes de aquellos para los que había sido destinado.

c) Influye en su degradación, en unos casos, impidiéndola o retrasándola, ya que mientras que estos compuestos están adsorbidos los mecanismos de descomposición de los mismos

o no pueden actuar o actúan más lentamente. En otros casos, la adsorción puede aumentar la degradación del plaguicida, ya que los minerales de la arcilla pueden catalizar su descomposición por medio de la formación de fuertes arcilla-molécula orgánica que debilitarán ciertos enlaces dentro de la molécula. La posibilidad de las arcillas de catalizar estas reacciones está relacionada con su naturaleza, en algunos casos, fuertemente ácida y con la naturaleza de los cationes de cambio. Así por ejemplo es notable la descomposición de heptaclor, DDT, dieldrín y endrín sobre diluyentes como atapulgita y caolinita. El efecto de esta degradación catalítica no tendrá consecuencias en cuanto a la contaminación, siempre que los productos de hidrólisis no sean tóxicos, pero sí tendrá efecto en cuanto a la actividad.

Como consecuencia de estos efectos se puede concluir que una condición indispensable y absolutamente necesaria, previa a la aplicación de un plaguicida en el campo, es conocer la composición del suelo, la textura del mismo y la naturaleza de los minerales que contienen la fracción arcilla. El conocimiento de estos aspectos daría lugar a un mayor beneficio, con los mínimos riesgos de “presente y futuro”.

9. INVESTIGACIONES SOBRE EVOLUCIÓN DE PLAGUICIDAS EN SUELOS

Las investigaciones que se llevan a cabo actualmente sobre evolución de plaguicidas en el suelo, esquematizadas en la figura 10, están dirigidas fundamentalmente a estudiar:



FIG. 10. Investigaciones que se realizan actualmente sobre evolución de plaguicidas en suelos.

1. La velocidad de degradación de estos compuestos y su persistencia en el suelo, basándose en el análisis de residuos.
2. El movimiento de plaguicidas en el suelo mediante el estudio de la adsorción conocida, con el fin de conocer la influencia de los distintos componentes en el proceso.
3. Adsorción de plaguicidas por la fracción coloidal del suelo, minerales de la arcilla y distintas fracciones de materia orgánica, con el fin de conocer los mecanismos por los que son retenidos estos compuestos en el suelo.

Con estos trabajos se contribuye a aumentar el conocimiento de:

a) La efectividad de los plaguicidas en el suelo haciendo de ellos un uso más eficaz.

b) la repercusión de su empleo en la contaminación ambiental teniendo en cuenta su elevada toxicidad en muchos casos.

9.1. PERSISTENCIA EN SUELOS

El término “persistencia” ha sido empleado para definir el tiempo que permanece un plaguicida en el suelo manteniendo su actividad biológica. Las consecuencias de la persistencia pueden ser muy importantes, dependiendo de la toxicidad del plaguicida y de su biodisponibilidad.

En la bibliografía se encuentran bastantes revisiones sobre la persistencia de plaguicidas en suelos. Entre ellas se pueden citar las efectuadas por Kearney y col. (1969), Edwards (1973) y Khan (1980).

En la figura 11 se resumen los datos recogidos por Kearney y col. sobre la persistencia de los principales tipos de insecticidas y herbicidas en suelos. Los valores de persistencia están referidos al tiempo requerido para tener una pérdida del 75 % del compuesto.

Los valores que se presentan son los resultados de las velocidades normales de aplicación y de las condiciones normales agrícolas. Cada barra representa una o más clases de plaguicidas y los espacios abiertos representan la persistencia de miembros individuales dentro de cada serie.

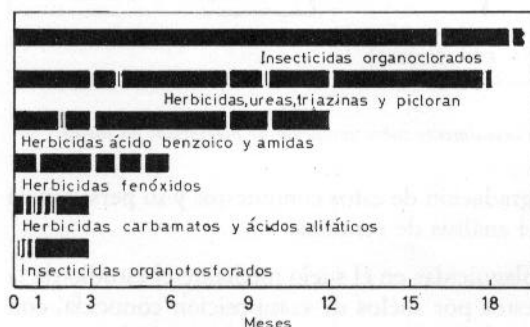


FIG. 11. Persistencia de distintos grupos de plaguicidas en suelos.

Estos datos demuestran que los plaguicidas más persistentes son los organoclorados (más de 20 años), los herbicidas del grupo de los carbamatos, ácidos alifáticos y triazinas presentan un amplio espectro de persistencia, desde pocas semanas hasta más de un año, y los insecticidas organofosforados tienen una vida más corta en el suelo desapareciendo en un período de 2 a 12 semanas.

Sin embargo, la velocidad de descomposición y desaparición de los compuestos organofosforados, carbamatos y otros es sólo relativa, ya que algunos factores como la propia es-

estructura química del compuesto, tipo de suelo, contenido en materia orgánica, contenido y naturaleza de los minerales de la arcilla presentes en el suelo, composición granulométrica, pH, humedad y temperatura pueden influir decisivamente en el grado de desaparición.

Corroborando lo anterior están los trabajos existentes en la bibliografía sobre persistencia de compuestos de este tipo en suelos durante largos períodos de tiempo, superiores a los señalados en la serie de estabilidad dada por Kearney y col. En el caso de los organofosforados, concretamente, la persistencia es tan grande que se aproxima a la de los organoclorados, como se deduce del estudio de Bro-Rasmussen y col. (1970) sobre la velocidad de degradación en el suelo de una serie de plaguicidas organofosforados bajo condiciones controladas en el laboratorio, y en el campo bajo condiciones controladas en el laboratorio, y en el campo bajo condiciones atmosféricas normales.

En los experimentos realizados en el laboratorio por los citados autores, el análisis de los residuos después de 2,16,32,48,64 y 80 días de la aplicación indican una gran variedad de los grados de degradación de los 8 insecticidas utilizados (fig. 12a). En los experimentos realizados en el campo, los residuos se analizaron después de 2,4,6 y 10 meses y los resultados indicaron que los grados de degradación no eran tan lineales como los obtenidos en el laboratorio, siendo altos al principio y disminuyendo en el curso del tiempo (fig. 12b). Esto pone de manifiesto que es necesario un control de parámetros, tales como contenido de agua en el suelo y temperatura para realizar una comparación cuantitativa de los grados de desaparición.

Los resultados obtenidos en estos experimentos permiten a los autores de este trabajo realizar una clasificación de los 8 insecticidas en tres grupos: Sustancias altamente persistentes (*diclorofentión, tricloronato y clorfenvinfos*), sustancias que se descomponen rápidamente (*diazinón, dimetoato y afidán*) y un grupo intermedio en el que se incluyen *bromofos y mecarbán*. Señalan los autores que la desaparición de las últimas trazas tiene lugar con gran dificultad, siendo esto posiblemente debido a la existencia de fenómenos de adsorción muy intensos que impiden su degradación.

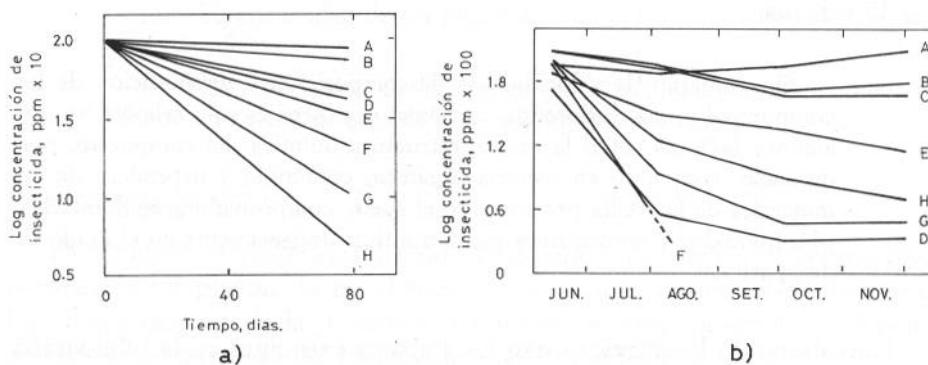


FIG. 12. Cinética de degradación de ocho insecticidas organofosforados:

a) Ensayos realizados en campo, b) Ensayos realizados en laboratorio.

A, diclorofenti3n; B, tricloronato; C, clorfervinfos; D, mecarb3n; E, bromofos; F, dimetoato; G, afid3n; H, diazin3n.

En suelos agr3colos org3nicos, en general, se han encontrado residuos altos de plaguicidas. En la tabla Y se exponen los resultados encontrados por Miles y col. (1978) sobre todo residuos de insecticidas en 28 suelos org3nicos localizados en 6 3reas de cultivo de Ontario (Canad3). Se encontraron residuos de organoclorados en todos los suelos, residuos de organofosforados en 26, siendo eti3n el predominante y residuos de carbamatos en 10 suelos, preferentemente de carbofur3n. La desaparici3n de estos compuestos aplicados en suelos org3nicos tiene lugar de forma m3s lenta de lo que cabr3a esperar estando simplemente expuesto a las condiciones ambientales.

De los resultados obtenidos por los distintos investigadores se deduce que el grado de persistencia de diversos plaguicidas en el suelo depende:

De sus caracter3sticas:

- Estabilidad
- Propiedades f3sico-qu3micas

De la naturaleza del suelo:

- Composici3n
- Contenido en humedad
- Temperatura

TABLA I

RESIDUOS DE INSECTICIDAS (PPM) DETECTADOS EN SUELOS AGR3COLAS ORG3NICOS

Organoclorados		Organofosforados		Carbamatos	
Compuesto	Residuos	Compuesto	Residuos	Compuesto	Residuos
Total DDT	T - 28,8	Eti3n	T - 7,81	Carbofur3n	T - 7,33
Aldr3n	T - 0,06	Fonofos	0,06 - 1,10	3-Ceto carbofur3n	T - 1,30
Dieldr3n	0,02 - 1,74	Diclorofenti3n	T - 0,31	Carbaril	0,03 - 0,08
Endr3n	T - 0,86	Leptofos	0,03 - 0,30		
Endosulf3n	0,03 - 1,79	Diazin3n	T - 0,29		
γ -Clordano	0,02 - 0,03	Parati3n	0,06 - 2,50		
Heptacloro	0,06 - 0,08				

T = Trazas

9.2. ADSORCIÓN POR SUELOS

De los estudios sobre persistencia de plaguicidas en distintos suelos se deduce que uno de los factores que influyen de forma decisiva en la degradación o en la persistencia de estos compuestos es el tipo de suelo.

El efecto de la composición del suelo en la adsorción puede estudiarse, bien observando el efecto de la eliminación de uno o varios constituyentes del suelo, o bien determinando las correlaciones posibles entre las características de la adsorción y el contenido de los diversos constituyentes.

La eliminación total o parcial de la materia orgánica de un suelo, de los óxidos o de los hidróxidos, da lugar a efectos muy variables en la adsorción. Así, la extracción de la materia orgánica puede dar lugar a un aumento o una disminución de las cantidades adsorbidas, dependiendo principalmente de la estructura del compuesto orgánico, de la composición de la materia orgánica y de la naturaleza del resto de los componentes inorgánicos del suelo.

En la bibliografía se encuentran numerosos trabajos en los que se determinan las relaciones entre la adsorción y el contenido en materia orgánica, arcilla, óxidos o distintas variables del suelo como pH, superficie específica, capacidad de cambio, etc. En la mayor parte de estos trabajos se encuentra una correlación significativa entre las cantidades adsorbidas y los contenidos en materia orgánica de los suelos. Este hecho se manifiesta en la adsorción de los compuestos carbamatos (*aldicarb*), organofosforados (*forato*, *paratión*, *terbuos*, *cloropirifos*, *fenitrotión* y *azinfosimetil*) (fig.13)

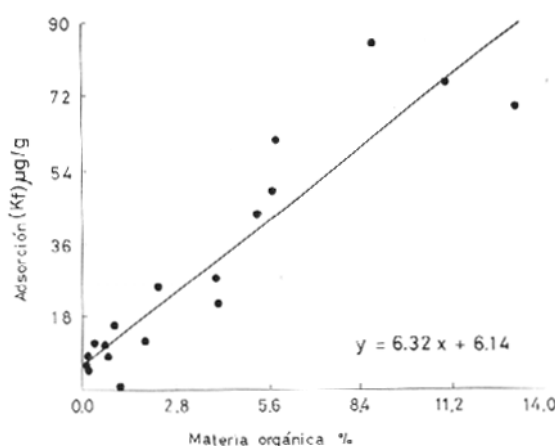


Fig. 13. Relación entre adsorción de azinfosimetil y contenido en materia orgánica de los suelos (Sánchez Camazano y Sánchez Martín, 1984).

En otros casos, se han obtenido correlaciones significativas entre las cantidades adsorbidas y el contenido en arcilla, como en los compuestos organofosforados (dimefox, menazón y piperofos) y carbamatos (molinato). En el caso del piperofos esta correlación se ha obtenido cuando se relacionan únicamente los suelos con minerales de la arcilla de baja capacidad de adsorción, en cambio en el molinato esta correlación es significativa cuando se consideran únicamente los suelos con minerales de la arcilla adsorbentes. En este último caso existe correlación entre la cantidad adsorbida y el contenido en montmorillonita. Estos resultados indican la importancia que en los procesos de adsorción tienen los minerales de la arcilla presentes en el suelo.

El contenido de materia orgánica presente en el suelo influye en gran medida en las relaciones que puedan existir entre adsorción y contenido en arcilla. Cuando el contenido de materia orgánica es elevado, el coeficiente de correlación adsorción-materia orgánica, es elevado, teniendo lugar la adsorción principalmente en las superficies orgánicas y enmascarando el efecto de la adsorción por superficies minerales. Cuando este contenido es menor del 2 %, comienza a manifestarse el efecto de los constituyentes inorgánicos en el proceso de adsorción. Este comportamiento es debido a la interacción de la materia orgánica y mineral que existe en la mayor parte de los casos, de forma que la contribución relativa de las superficies orgánica e inorgánica a la adsorción dependerá de la extensión en que la arcilla esté cubierta por las sustancias orgánicas. La cantidad de materia orgánica necesaria para cubrir la arcilla varía de un suelo a otro y depende de la clase y cantidad de arcilla presente en el suelo.

A partir de los resultados existentes puede deducirse que no existe una situación clara respecto a la influencia de los distintos componentes del suelo en la adsorción. Hay que señalar que sería necesario tener en cuenta factores como origen de la materia orgánica, modificaciones de la misma por la actividad biológica así como sus asociaciones con la materia mineral. Consecuentemente las correlaciones entre adsorción y características de los suelos deberían ser utilizadas con precaución.

Estas correlaciones solamente reflejan relaciones posibles entre las características de adsorción y los componentes del suelo, pero no explican suficientemente los mecanismos de interacción o bien el papel desarrollado por un factor determinado.

9.3. ADSORCIÓN POR LA FRACCIÓN COLOIDAL DEL SUELO

Los estudios sobre adsorción de plaguicidas por los componentes de la fracción coloidal del suelo, minerales de la arcilla y materia orgánica, presentan un gran interés, ya que permiten determinar el mecanismo de interacción por el que estos compuestos son retenidos en el suelo siendo posible predecir el comportamiento de un compuesto determinado en función de su estructura y de las características del adsorbente.

Minerales de la arcilla

El término “fracción arcilla” se utiliza para incluir los minerales cristalinos y los óxidos e hidróxidos cristalizados y amorfos del suelo cuyo tamaño de partículas es $<2\mu$.

Constituyen la fracción coloidal inorgánica del suelo y su carga eléctrica superficial les permite adherirse a compuestos con carga de signo contrario. De ahí radica su importancia en los fenómenos de adsorción de las sustancias que llegan al suelo.

Los componentes cristalinos de esta fracción son los silicatos laminares (caolinita, haloisita, montmorillonita, vermiculita), silicatos fibrosos (sepiolita y paligorskita), minerales no laminares (feldespatos, óxidos de hierro y carbonatos). los compuestos amorfos son aloanas y óxidos amorfos.

En los procesos de adsorción son los silicatos laminares los que presentan mayor interés. Estos minerales están constituidos por láminas formadas a su vez por capas o estratos de dos tipos:

a) Tetraédricas, formadas por tetraedros de sílice unidos por las bases. Estos tetraedros poseen un átomo de Si en el centro y átomos de oxígeno o hidroxilo en los vértices. se disponen en un enrejado hexagonal con las bases en un mismo plano y los vértices señalando todos en un mismo sentido.

b) Octaédricas, constituidas por octaedros con átomos de Al, Fe o Mg en el centro y oxígenos o hidroxilo en los vértices.

Ambas capas cuando van unidas, para formar la lámina, lo hacen compartiendo oxígenos y/o hidroxilo en los vértices.

Según el número de capas que forman su lámina característica, los silicatos laminares se clasifican en silicatos 1/1 (capa tetraédrica y capa octaédrica) y silicatos 2/1 (dos capas tetraédricas y una octaédrica). En la figura 14 se esquematiza la estructura de un mineral de la arcilla de tres capas.

En algunos silicatos del tipo 2/1, las sustituciones isomórficas de Si por Al en la capa tetraédrica y de Al por Mg en la octaédrica originan la aparición de un exceso de carga negativa en las láminas que se compensa con la entrada de cationes externos o de cambio (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}) que actúan de puente entre las láminas.

En la Tabla II se dan los valores de la capacidad de cambio y área superficial para distintos minerales de la arcilla.

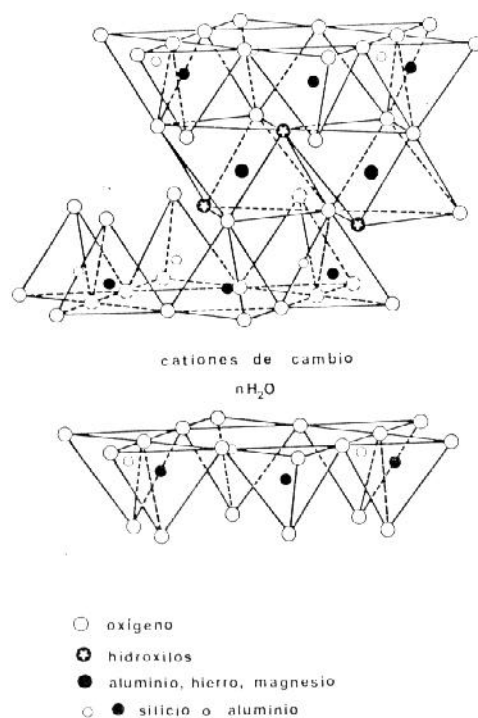


FIG. 14. Estructura de la montmorillonita.

TABLA II

CAPACIDAD DE CAMBIO Y ÁREA SUPERFICIAL DE ALGUNOS MINERALES DE LA ARCILLA

Mineral	Capacidad de cambio meq/100g	Área superficial m ² /g
Oxidos e hidróxidos	2 a 6	100 a 800
Caolinita	3 a 15	7 a 30
Ilita	10 a 40	65 a 100
Montmorillonita	80 a 150	600 a 800
Vermiculita	100 a 150	600 a 800

Los cationes de cambio así como el agua de hidratación de los mismos pueden ser sustituidos en determinadas condiciones por moléculas orgánicas, dando lugar a la formación de complejos de adsorción. La formación de estos complejos de adsorción (silicato + molécula orgánica) modifica el espacio interlaminar del silicato, produciendo una expansión del mismo fácilmente observable mediante difracción de rayos X.

Factores que influyen en la adsorción de plaguicidas por los minerales de la arcilla

La fijación de moléculas orgánicas por los minerales de la arcilla depende tanto de las características del silicato como de las propiedades de las moléculas adsorbidas.

1. Características del silicato

a) *Naturaleza del silicato*, especialmente la fuerza del enlace interlaminar entre láminas y cationes de cambio. Así, por ejemplo, en la montmorillonita esta unión es débil, lo que permite fácilmente la entrada de moléculas orgánicas en el espacio interlaminar, con el consiguiente hinchamiento en la dirección del eje c de los cristales. La vermiculita ofrece más resistencia a la expansión debido a su mayor densidad de carga. En la caolinita y haloisita esta expansión es bastante difícil, debido a la existencia de fuertes uniones por puentes de hidrógeno entre los oxígenos superficiales y los grupos hidroxilo.

b) *Densidad de carga laminar* que depende del grado y naturaleza de las sustituciones isomórficas en las capas tetraédricas y octaédricas. La atracción por las moléculas adsorbidas será mayor cuanto mayor sea la densidad de carga.

c) *Naturaleza de los cationes de cambio* ya que el poder polarizante y el potencial iónico del catión, que dependen de su carga y de su radio, son parámetros importantes, especialmente si se tiene en cuenta que las moléculas orgánicas polares pueden coordinarse a los cationes de cambio en el espacio interlaminar del silicato.

2. Propiedades de la molécula orgánica

a) *Carácter químico*, que está determinado fundamentalmente por el número, tipo y posición relativa de los grupos funcionales, siendo mayor la adsorción de compuestos que tengan grupos funcionales con átomos con pares de electrones no compartidos (P=O, C=O, NH, etc) que exalten su capacidad de formación de puentes de hidrógeno y su poder de coordinación a los cationes de cambio.

b) *Tamaño y estructura molecular* influyen en la adsorción y en la disposición de las moléculas orgánicas adsorbidas. La facilidad de penetración en la interlámina será mayor cuanto más elevado sea el momento dipolar y más pequeño el tamaño molecular.

c) *Momento dipolar y constante dieléctrica* que dan una medida de la influencia de la polaridad en el fenómeno de adsorción.

d) *Acidez o basicidad del compuesto*, determinado por el valor del pK_a o pK_b y del pH del sistema. Los compuestos ácidos a valores altos de pH se convierten en aniones, debido a su disociación, mientras que los compuestos básicos cuando se protonan se convierten en cationes.

Tipos de interacción entre los plaguicidas y los minerales de la arcilla

1. *Cambio iónico*, tiene lugar cuando las moléculas orgánicas que se adsorben se encuentran en forma catiónica. Se intercambian con los cationes inorgánicos que saturaban inicialmente la arcilla y el enlace tiene lugar por fuerzas electrostáticas.

2. *Protonación*, muchos compuestos orgánicos pueden convertirse en catiónicos por protonación después de ser adsorbidos por la arcilla y el enlace tiene lugar también por fuerzas electrostáticas.

3. *Ión-dipolo o coordinación*, interacción entre los dipolos de las moléculas orgánicas neutras y los cationes de cambio del silicato, bien directamente o a través del agua de hidratación del catión.

4. *Enlace por transferencia de carga*, interacción que se produce cuando existe una transferencia de electrones entre un dador rico en electrones y un aceptor deficiente en electrones.

5. *Fuerzas de Van der Waals*, son fuerzas físicas, relativamente débiles que, en general, se superponen a las demás interacciones. Su importancia aumenta con el tamaño de la molécula adsorbida.

Estudios sobre adsorción de plaguicidas por minerales de la arcilla

Los compuestos orgánicos utilizados como plaguicidas pueden dividirse en:

a) Catiónicos, adsorbidos por las arcillas en forma molecular por interacciones ión-dipolo o coordinación.

Dentro de los compuestos iónicos, han sido ampliamente estudiados los herbicidas dicuat, paracuat (Weed y Weber, 1969) y clordimeform (Hermosín y Pérez Rodríguez, 1981). Estos compuestos son adsorbidos por distintos silicatos laminares (caolinita, vermiculita, illita, montmorillonita) pudiendo representarse el proceso de adsorción por isotermas que se ajustan a la ecuación de Langmuir (fig. 15). En las isotermas de adsorción se representa la cantidad de compuesto adsorbido por unidad de peso de adsorbente (arcilla) frente a la concentración final de plaguicida en la solución. Inicialmente se parte de suspensiones, en las que se pone en equilibrio una cantidad determinada de adsorbente con soluciones de plaguicida de distintas concentraciones.

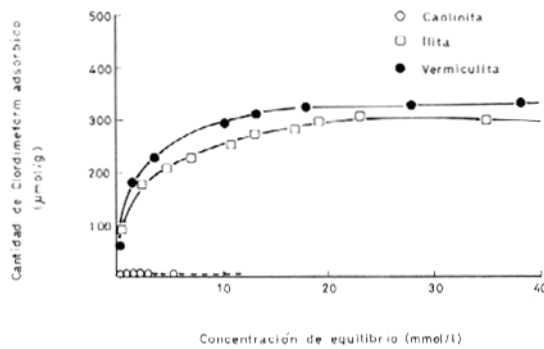


Fig. 15. Isothermas de adsorción de clordimeform por caolinita, illita y vermiculita.

El proceso de adsorción de estos herbicidas iónicos es prácticamente irreversible sobre todo en montmorillonita, con lo cual su actividad herbicida desaparece rápidamente mientras que su persistencia química es muy elevada. En consecuencia, su adsorción producirá una contaminación permanente del suelo, bloqueando, además una porción importante de la capacidad de cambio de los minerales de la arcilla.

Un grupo importante de herbicidas que ha recibido gran atención, en cuanto al estudio de su interacción con silicatos laminares, son las triazinas sustituidas (Weber,1970). Estos compuestos poseen un carácter débilmente básico, por lo que su existencia en forma de catión dependerá de su capacidad para adquirir un protón, siendo entonces adsorbidos mediante un enlace iónico. La adsorción de estos compuestos aumenta con el pH de la solución (fig. 16), hasta llegar al pKa del compuesto a partir del cual disminuye su adsorción. El valor máximo de adsorción depende de la naturaleza de los sustituyentes en el anillo triazínico.

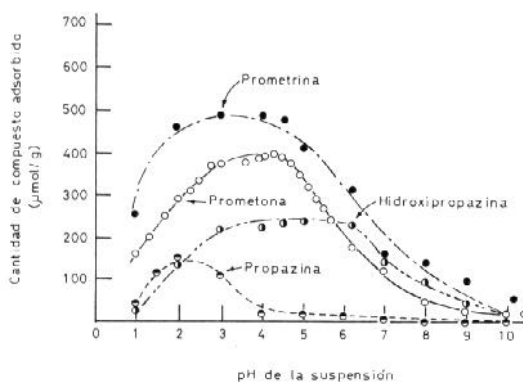


FIG. 16. Influencia del pH de la suspensión en la adsorción de distintas triazinas por montmorillonita.

Entre los plaguicidas polares, los compuestos que presentan mayor interés en estos procesos de adsorción son los carbamatos (fig. 17) y los compuestos organofosforados. Estos compuestos se adsorben en el espacio interlamilar de los silicatos laminares hinchables

(montmorillonita, vermiculita) sustituyendo el agua de hidratación de los cationes de cambio, teniendo lugar la interacción a través de los grupos funcionales de la molécula orgánica (C=O; P=O; P=S) y los cationes de cambio, bien directamente o a través de puentes de agua. En algunos casos la interacción con el catión de cambio puede tener lugar a través de más de un grupo funcional de la molécula orgánica, como se muestra en la figura 18 para el dimetoato adsorbido en el espacio interlaminar de la montmorillonita (Sánchez Camazano y Sánchez martín, 1980). La molécula orgánica queda retenida en el espacio interlaminar formando una especie de “sandwich”. Los compuestos así retenidos serán inactivos en cuanto a su actividad biológica, y al mismo tiempo estarán protegidos frente al ataque de los microorganismos del suelo, impidiendo su degradación.

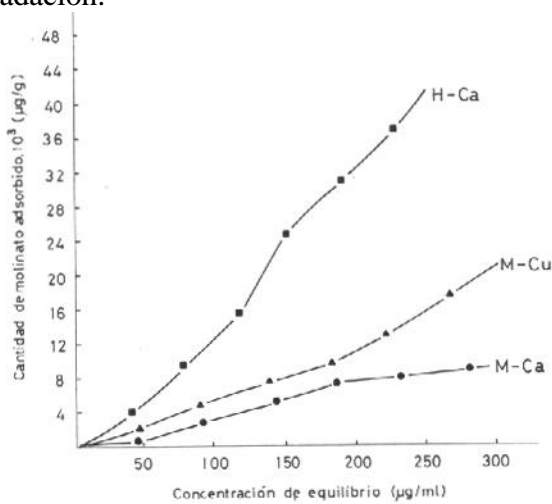


FIG. 17. Isothermas de adsorción de molinato por montmorillonita-Ca, montmorillonita-Cu y hectorita-Ca (Sánchez Martín y Sánchez camazano, 1985).

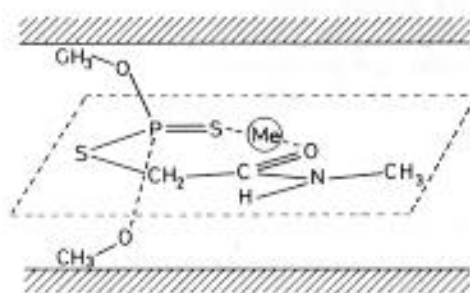


FIG: 18. Disposición de la molécula de dimetoato en el espacio interlaminar de la montmorillonita.

En algunos casos, simultáneamente a la formación de estos complejos, tiene lugar la descomposición del compuesto vía hidrólisis. Como consecuencia de la formación de fuertes enlaces arcilla-molécula orgánica, puede producirse el debilitamiento de ciertos enlaces, dentro de la molécula orgánica dando lugar a su descomposición. Este hecho ha sido observado en algunos insecticidas organofosforados (paratión, fosmet) y carbamatos (asulán, nislán).

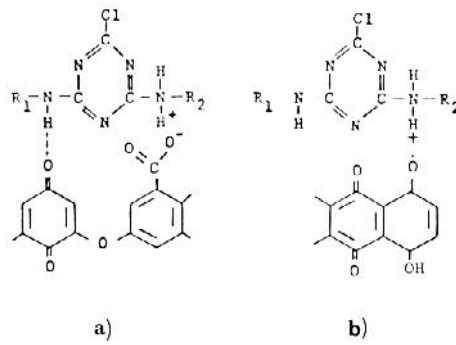
La materia orgánica es otro componente de la fracción coloidal del suelo, muy importante también en los procesos de adsorción. Su contenido en los suelos, especialmente en los agrícolas, es menor que el de arcilla y es uno de los materiales más complejos que existen en la naturaleza. Contiene compuestos que pueden ser agrupados en sustancias químicas definidas, tales como carbohidratos, proteínas, aminoácidos, ceras y ácidos orgánicos de bajo peso molecular siendo fácilmente atacables por los microorganismos del suelo. Las sustancias húmicas son más estables y constituyen el grueso de la materia orgánica en la mayor parte de los suelos. Son ácidas, de color oscuro, predominantemente aromáticas, químicamente complejas, hidrofílicas, y de peso molecular elevado que oscila entre 1.000 y más de 100.000. Basándose en su solubilidad, las sustancias húmicas se pueden separar en tres fracciones: ácido húmico, ácido fúlvico y humina que son estructuralmente similares pero con diferente peso molecular.

La capacidad de cambio de cationes de las sustancias húmicas es más alta que la de los minerales de la arcilla, siendo del orden de 200 a 400 meq/100 g y tienen además una gran área superficial, 500-800m²/g.

La materia orgánica no se encuentra bien estudiada para poder establecer relaciones entre estructura química y adsorción. Parece, sin embargo que, tanto los materiales húmicos como los no humificados, juegan un papel importante en la adsorción, que puede explicarse por su gran área superficial, por su elevada capacidad de cambio y por su naturaleza química.

Análogamente a lo que ocurre en los minerales de la arcilla, en este fenómeno de adsorción influyen tanto las características del plaguicida como la composición de la materia orgánica. Los mecanismos de interacción son también similares estando implicados los grupos carboxilo e hidroxilo de estas sustancias. Así, los plaguicidas iónicos y débilmente básicos, dicuat, paracuat y triazinas sustituidas se adsorben en la materia orgánica también mediante un mecanismo de cambio iónico. En el caso de las triazinas pueden darse además otros mecanismos de interacción como enlace de hidrógeno o a través de radicales libres (fig.19).

Los plaguicidas polares como *ureas*, *carbamatos*, y *organofosforados*, se unen a la materia orgánica por enlace de hidrógeno y por coordinación entre los grupos funcionales de los mismos y los cationes inorgánicos, que neutralizan las cargas sobre las estructuras de los humatos. También pueden contribuir al proceso de adsorción otros mecanismos, como reacciones de transferencia de carga y fuerzas de Van der Waals.



FI. 19. Enlace de triazinas a la materia orgánica a través de los mecanismos: a) cambio catiónico y puente de H, b) radicales libres.

En la figura 20 se representa el orden aproximado de afinidad de algunos grupos de plaguicidas para su adsorción por los coloides orgánicos. Los compuestos iónicos son los más fuertemente enlazados, después los débilmente básicos y por último los compuestos polares.

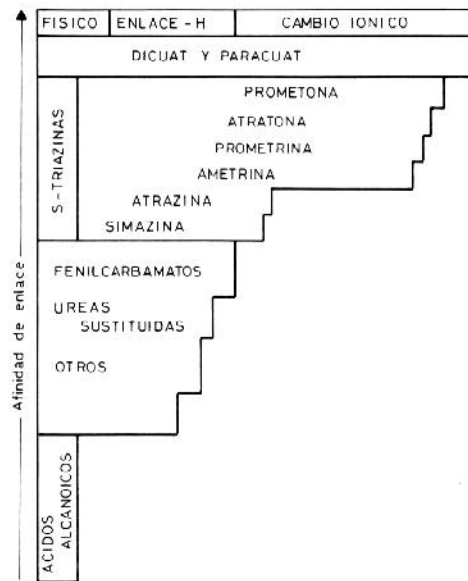


FIG. 20. Afinidad de algunos herbicidas para la adsorción por los coloides orgánicos del suelo (Stevenson, 1972).

Finalmente, es de destacar también la capacidad de la materia orgánica para promover la degradación no biológica de algunos plaguicidas. Los grupos reactivos nucleófilos de las sustancias orgánicas (COOH, fenólico, enólico) así como los radicales libres, estables en ácidos húmicos y fúlvicos, pueden promover cambios químicos en plaguicidas después de que éstos son adsorbidos (hidroxilación de Cl-triazinas sustituidas, descomposición de 3-aminotriazol) catalizando su degradación.

10. CONCLUSIÓN

En el esquema de la figura 21 se presenta un resumen de la influencia de la adsorción en la evolución de plaguicidas en suelos.

Como consecuencia del fenómeno de adsorción, las moléculas de plaguicidas se encuentran retenidas sobre una superficie de los coloides minerales y orgánicos, encontrándose en unas condiciones físico-químicas particulares, que son las del estado adsorbido y adquiriendo un comportamiento diferente de las moléculas en solución.

Por consiguiente se puede concluir que la adsorción de plaguicidas por la fracción coloidal del suelo, actúa modificando el proceso de degradación y de transporte de estos compuestos en el suelo, así como su actividad biológica para combatir los organismos a los que son destinados. Estas modificaciones tienen repercusiones agronómicas importantes que han de ser tenidas en cuenta a la hora de su utilización.

En definitiva, la adsorción de los plaguicidas puede tener consecuencias imprevisibles por lo que el conocimiento de este proceso es fundamental en la evolución de estos compuestos en el suelo.

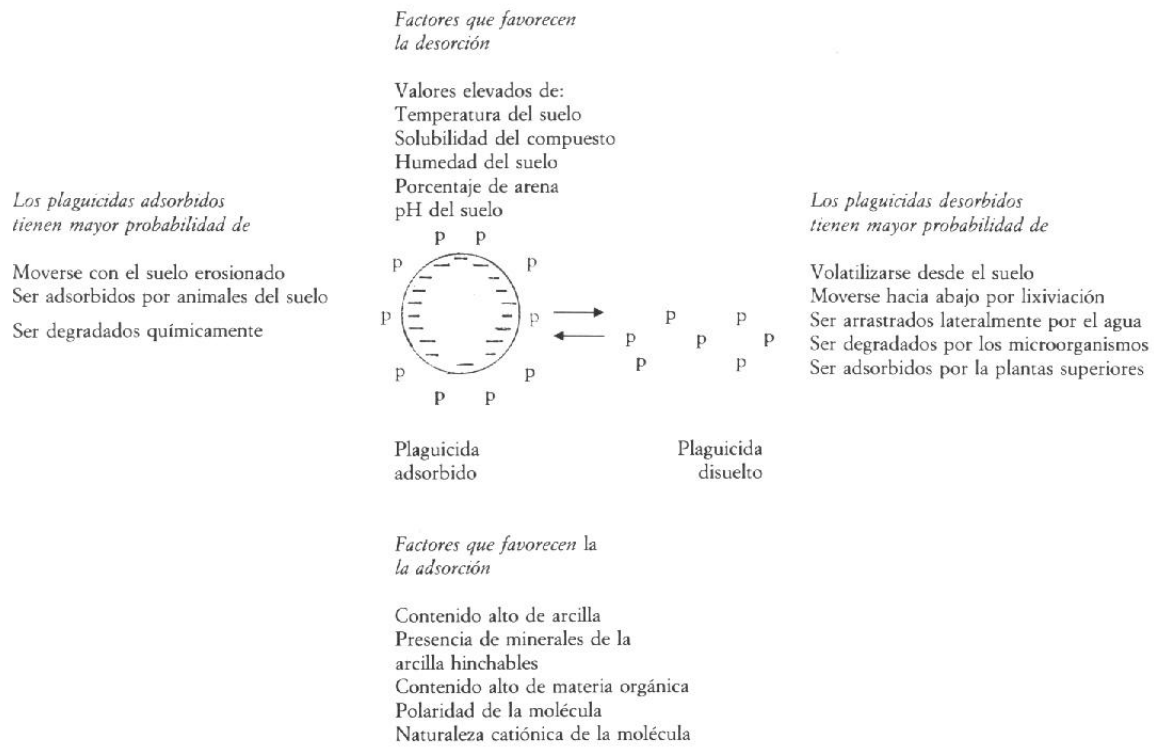


Fig. 21. Influencia de la adsorción en la evolución de plaguicidas en suelos.

Este boletín estudia la problemática de los PLAGUICIDAS: la necesidad de su aplicación, sus inconvenientes y, con mayor enfoque científico, su naturaleza y la del proceso de su adsorción y evolución en el suelo, etc. Todo ello en orden a sentar bases racionales para su correcta utilización, salvaguardando el orden ecológico general.

La MONOGRAFÍA, cuya temática es de indudable actualidad y pertenece a una línea de Investigación de los autores, es fruto del compromiso asumido por ellos, en su día, como tarea añadida a su afán profesional diario.

Con buena aceptación por los lectores, el INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES Y AGROBIOLOGÍA (CSIC), y la EXCMA. DIPUTACIÓN PROVINCIAL DE SALAMANCA, llevan colaborando en esta labor editorial, formativa, para ofrecernos los conocimientos de diversos especialistas, como un reflejo y una prestación social de su propia actividad científica.