

3. DEGRADACION E INACTIVACION DE PLAGUICIDAS

3.1. *Plaguicidas organoclorados*

3.2. *Plaguicidas organofosforados*

3.3. *Carbamatos*

3.4. *Acidos orgánicos*

3.5. *Piretroides*

3. DEGRADACION E INACTIVACION DE PLAGUICIDAS

Cuando un plaguicida es liberado en el medio ambiente interacciona con los componentes bióticos y abióticos de éste, sufriendo transformaciones en su estructura, capaces de modificar profundamente sus características físico-químicas y su acción biológica.

La degradación del plaguicida dará lugar a nuevos compuestos que no necesariamente han de ser menos tóxicos que la sustancia original; así cuando el producto de degradación resulta menos tóxico que la sustancia original se trata de una *inactivación* o *destoxificación*, si por el contrario, el producto de degradación resulta con mayor toxicidad que el original, se trata de una *activación*.

La degradación puede ser parcial o total, llegando en casos extremos a la obtención de compuestos inorgánicos como H₂O, CO₂, haluros, amonio, fosfatos, etc.

Las reacciones de degradación son muy variadas (oxidación, reducción, hidrólisis, sustitución, eliminación de grupos funcionales, etc.) pudiendo estar mediadas tanto por agentes orgánicos (principalmente bacterias del suelo), como inorgánicos.

También son significativos otros procesos, como la fotólisis.

No obstante en la degradación de un plaguicida en campo, al producirse varios de estos fenómenos de forma simultánea y existir interacciones entre los diversos agentes degradantes, la cinética aparente de degradación del plaguicida puede ser muy diferente a la obtenida en ensayos de laboratorio, bajo condiciones rigurosamente controladas y donde normalmente se estudia un único proceso.

La cinética de degradación de los plaguicidas se ve afectada por:

1º) Cantidad de plaguicida y accesibilidad a éste del sistema que lo va a degradar. Por ejemplo, el plaguicida puede estar absorbido y no ser accesible a los microorganismos del suelo o por el contrario puede estar como emulsión en agua muy fácilmente accesible.

2º) Presencia de microorganismos o sistemas enzimáticos capaces de degradar los plaguicidas.

3º) Nivel de actividad de los microorganismos; éste a su vez está afectado por condiciones ambientales tales como pH, Tª, humedad, aireación, etc.

4º) Condiciones físico-químicas del medio, potencial redox, Tª, pH, etc.

Muchos modelos para estimar el comportamiento del plaguicida en el medio ambiente suponen que su degradación se puede expresar como una reacción de primer orden con respecto a la concentración del plaguicida.

$$dc/dt = -KC$$

C = concentración

K = constante de reacción

t = tiempo

siendo esta aproximación limitada, e incluso inadecuada muchas veces.

Las expresiones de las tasas de biodegradación deben tener en cuenta tanto la concentración de plaguicida en el sustrato como la actividad de los microorganismos o sistemas enzimáticos presentes (la ecuación de Monod o la de Michaelis-Menten). Lewis et al. (1.984) han señalado la necesidad de tener una aproximación multifásica para expresar la cinética de la degradación de los plaguicidas, dependiendo de la concentración de productos químicos en el medio. Algunos estudios de laboratorio muestran que la cinética de la degradación calculada a partir de las reacciones normalmente utilizadas en tales estudios no se pueden aplicar cuando la concentración de plaguicidas es extremadamente baja o muy alta.

La tasa de degradación del plaguicida se ve afectada, además de por la cantidad de producto, por otros factores; así Ogram et al. (1.985) han mostrado como el 2,4-D sólo puede ser degradado por los microbios del suelo cuando se encuentra en solución o absorbido a partículas coloidales. También habrá de considerarse la naturaleza y cantidad de biomasa en relación con la disponibilidad de nutrientes y adaptabilidad de los microorganismos.

La degradación en suelos que contienen plantas es muy diferente a la que se produce en aquellas que no las contienen, las exudaciones que producen y los restos de raíces muertas proporcionan energía y nutrientes capaces de sostener una intensa actividad bacteriana provocando una rápida mineralización de los plaguicidas en esta zona de raíces, que además es la zona más aireada del suelo. Por otra parte, existen evidencias de que los compuestos orgánicos se degradan tanto en la zona no saturada como en el agua de los acuíferos, pero los mecanismos y cinética de degradación no se conocen en profundidad.

La facilidad de degradación de un plaguicida depende de su estructura molecular. En general, los más resistentes son los organoclorados y entre estos los fenol-bencenos altamente sustituidos. Entre los menos resistentes están los organofosforados.

En la tabla 3.1. se muestra la influencia sobre la degradación de los plaguicidas de la Tª y pH en la vida media de la Atracina en el suelo.

TABLA 3.1.

Temperatura (°C)	pH	Vida media (días)
25	4,9	35
25	7,0	72
5	4,9	250
5	7,0	439

Fuente: Nearpass et al, 1.978.

A continuación se indican los mecanismos principales de degradación de plaguicidas.

3.1. PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS

Los organoclorados son moléculas orgánicas con sustituyentes cloro en varios lugares de su estructura, el número y localización de estos sustituyentes determinan la facilidad de degradación del compuesto. Como regla general cuanto más sustituido, menor facilidad de degradación.

Un ejemplo de degradación de un organoclorado es el del DDT, (Fig. 3.1.).

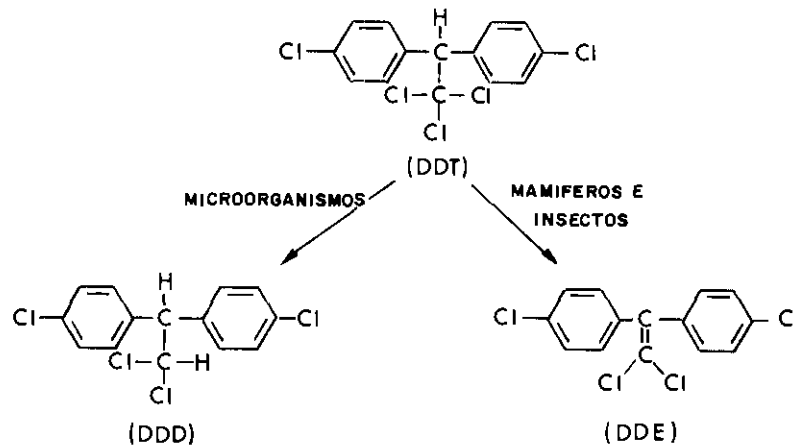


Figura 3.1

Los microorganismos lo transforman en DDD mientras que mamíferos e insectos le hacen principalmente en DDE, en virtud de sus diferentes sistemas enzimáticos. Tanto DDD como DDE son compuestos bastante estables y de larga vida en el medio y además son bastante tóxicos.

La figura 3.2. muestra la ruptura del Lindano. La compleja estructura anular del Lindano puede romperse en dos: el 2,4,5-triclorofenol o el 2,3,5-triclorofenol. Estos compuestos causan problemas de sabor y olor a moho en el agua.

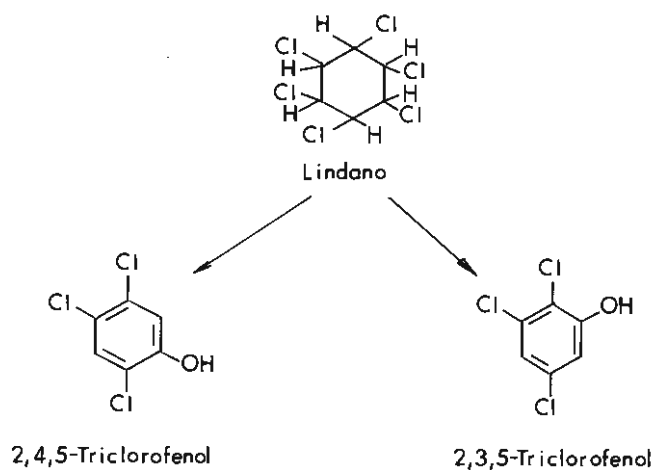


Figura 3.2.

Se han descrito muchos caminos de degradación de los hidrocarburos clorados. Se conocen tanto los mecanismos como los productos de degradación de la mayoría de los plaguicidas hoy en uso. Sin embargo, desde la perspectiva de la calidad de las aguas, la aparición de metabolitos no es tan importante como la velocidad a la que son producidos. En general, los hidrocarburos clorados causan severos problemas de calidad en las aguas, debido a su lenta velocidad de degradación. Algunos autores (Kuhr et al., 1.972), han estudiado la degradación del DDT en suelos de viñedos a los que se estuvo aplicando DDT constantemente durante 24 años. Se observó que el DDT permanecía entre la superficie y una profundidad máxima de unos 7 cm y no se movía hacia las aguas subterráneas, esto último debido al tipo de suelo significativamente arcilloso. También se mostró que aproximadamente el 50% del DDT se degradaba en 6 años, el 67% en 12 años y el único producto de degradación que se encontró en el suelo fue el DDE.

3.2. PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS

Se trata de moléculas orgánicas complejas que contienen fósforo.

En general se hidrolizan fácilmente, tanto por vía enzimática como no enzimática. La estabilidad frente a la acción hidrolítica sobre estos compuestos aumenta, según la naturaleza de los enlaces, en el orden: anhídrido o halogenuro, alcohoxi y amido, oxifosfatos, tiofosfatos y fosfonatos. Los tiofosfatos son más estables que los oxifosfatos debido a la mayor electroafinidad del átomo de oxígeno.

También se producen reacciones fotoinducidas, como es la oxidación de grupos mercapto a sulfóxidos y sulfonas. Además la radiación ultravioleta es capaz de producir isomerizaciones de los ésteres fosfóricas para dar derivados más tóxicos.

La oxidación de tiofosfatos en oxifosfatos incrementa la toxicidad, esta oxidación es espontánea en el Dimetoato y se produce en el Malation, Rohnel y Co-Rol por la acción de agentes oxidantes tales como el ácido nítrico o para-acético. Otro tipo de oxidación espontánea es la que transforma los grupos mercapto en sulfóxidos y sulfonas. Los fosforoamidatos producen compuestos muy tóxicos al oxidarse.

Otra forma de degradación de algunos compuestos de fósforo es la deshidrohalogenación. Se conoce este proceso para el Dipterex (Triclorofón) dando DDVP, que tiene lugar en condiciones de pH del suelo alcalinos, el producto de degradación en este caso, el DDVP, es mucho más tóxico que el compuesto original.

La velocidad de degradación de estos compuestos es muy variable.

Como ejemplo, uno de los plaguicidas de este grupo, comúnmente utilizado, el Paratión, se ha demostrado que se hidroliza lentamente, siendo degradado alrededor de un 50% del producto en 120 días a pH neutro. El DDVP se degrada en un 50% en ocho horas a pH neutro.

3.3. CARBAMATOS

Los carbamatos se degradan con relativa rapidez y tienen una limitada acción residual. Su solubilidad es también limitada pero es mucho mayor que la de los organoclorados. Como ejemplo de degradación de carbamatos, en la figura 3.3. se muestra el caso del Aldicarb, en la que se aprecian los procesos que sufre este compuesto. Los valores entre paréntesis indican la DL₅₀ para ratas.

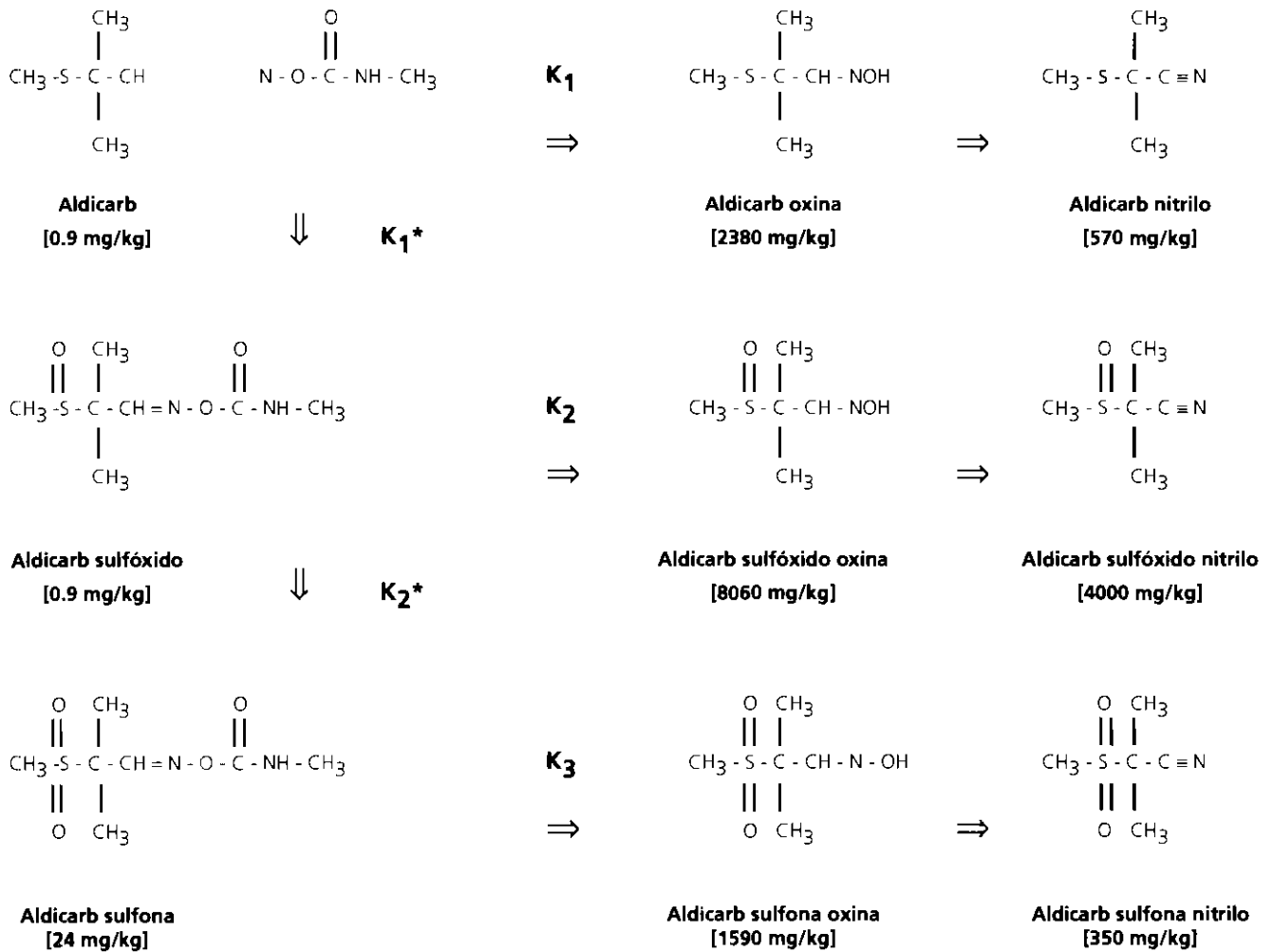


Figura 3.3.
(Fuente: Russell, 1.986).

De una manera más simplificada y sin considerar el paso a nitrilos, se puede decir que el Aldicarb se oxida química y bioquímicamente a Aldicarb sulfóxido (A-SO), que puede seguir oxidándose de forma similar a Aldicarb sulfona (A-SO₂). Estos compuestos están sujetos simultáneamente a otros procesos químicos de degradación dominados por la hidrólisis.

De entre los muchos factores que influyen en la degradación de los residuos del Aldicarb a compuestos biológicamente inactivos destacan: pH, humedad y población de microorganismos. Las condiciones óptimas de degradación son alta temperatura, alto pH y abundancia de microorganismos.

Desde que el Aldicarb es aplicado al suelo hasta que llega a las aguas subterráneas sufre un proceso continuado de degradación cuyas etapas son las siguientes:

a) Degradación en la zona no saturada: la humedad del suelo disuelve rápidamente el compuesto. El proceso de oxidación es relativamente rápido y existe poco Aldicarb un mes después de la aplicación. La degradación del Aldicarb sulfóxido y Aldicarb sulfona es el resultado de la acción química y microbiana. Especialmente en suelos ácidos, la

degradación microbiana llega a ser el mecanismo más importante en la zona de las raíces. La velocidad de degradación es función de la profundidad en esta zona, ya que la población de microorganismos desciende con la misma.

b) Degradación en la zona saturada: Debido a la rapidez del proceso de oxidación en la zona de las raíces, raramente se detecta el Aldicarb en la zona saturada. Los residuos encontrados normalmente en ésta son una mezcla de Aldicarb sulfóxido y Aldicarb sulfona en una relación de 3:2.

Si los residuos de Aldicarb llegan al acuífero, la degradación de los mismos continua, principalmente por hidrólisis química en zonas frías e hidrólisis química y degradación microbiana en zonas calientes. Los factores que tienden a aumentar la velocidad de degradación en esta zona son alto pH y alta temperatura.

Las poblaciones microbianas pueden contribuir significativamente a la degradación en las zonas saturadas, especialmente en aguas subterráneas poco profundas y áreas calientes.

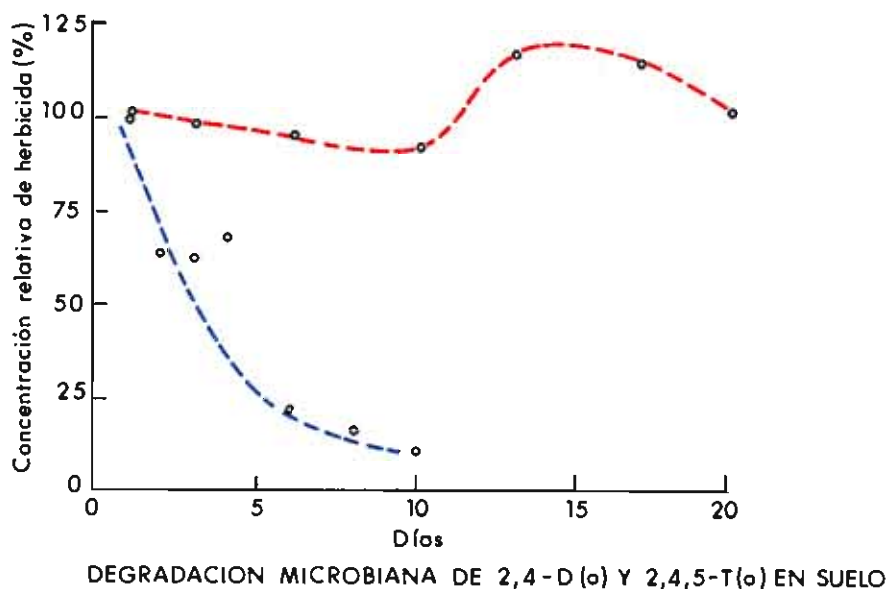


Figura 3.4.
(Fuente: Alexander, 1.961).

3.4. ACIDOS ORGANICOS

La mayoría de los compuestos de este grupo se utilizan como herbicidas. Investigaciones realizadas sobre la velocidad de degradación del 2,4-D y del 2,4,5-T han mostrado que la adición de un átomo de cloro extra en el anillo bencénico hace aparentemente al compuesto extremadamente resistente a la degradación bacteriana. La figura 3.4. muestra la variación de la velocidad de reacción en suelos en función del contenido en cloro.

3.5. PIRETROIDES

Son muy poco solubles en agua y quedan retenidos en las capas superficiales del suelo antes de desaparecer, por lo que no es muy probable que lleguen a alcanzar el acuífero.

En el suelo, se ha visto que piretroides marcados con carbono 14, alcanzan niveles del 90% de degradación a los 90 días de su incorporación en medios aerobios y anaerobios, siendo el 10% restante compuestos distintos a los piretroides.

En todas las experiencias realizadas en mamíferos, se ha observado que los productos se eliminan rápidamente sin haber diferencias significativas en cuanto a especies y sexo.

En las plantas, estudios realizados sobre varios cultivos, indican que los piretroides, una vez en las hojas, sufren una isomerización, trans-cis y el producto absorbido produce hidroxi-ésteres, sus glicóxidos y ácido 3-fenoxibenzoico.