

PLAGUICIDAS

TEMA 1. INTRODUCCIÓN

La utilización de productos químicos en la lucha contra los enemigos de las plantas cultivadas: antecedentes históricos-

ricos. Concepto de plaga y de plaguicida. Clasificación de los plaguicidas. Problemática general planteada por el uso

de plaguicidas en agricultura

Antecedentes históricos

Desde muy antiguo se conocen las propiedades del S y arsénico para combatir los microorganismos. El incienso se usaba como desinfectante. A partir del s. XVI comienza su estudio y en los s. XVII y XXVIII se empiezan a usar

sales de mercurio y nicotina. En s. XIX comienzan a desarrollarse fungicidas basados en azufre y sustancias de las plantas como el pelitre y rotenona se usan como insecticidas. También se descubren sustancias como el polvo de Cu y acetato de Cu contra el escarabajo de la patata.

En el s. XX se comienza a sintetizar plaguicidas de síntesis orgánicos. En la período de la primera y segunda guerra mundial aumenta el estudio de gases de guerra.

Creosoles: primeras moléculas usadas como plaguicidas

1940: boom en el desarrollo de plaguicidas orgánicos de síntesis, como el DDT y análogos: insecticidas organofosfo

rados y herbicidas auxínicos. Se observa que el DDT tiene uso como plaguicida, siendo el primer plaguicida de síntesis biológica, utilizándose como insecticida contra el mosquito de la malaria. Se dejó de usar en los años 70, pero no por su toxicidad, sino por su tendencia a acumularse en determinados tejidos grasos.

Los organofosforados fueron desarrollados a partir del estudio de gases de guerra, y son capaces de alterar la transmisión de impulsos nerviosos en los insectos. Los herbicidas auxínicos se hicieron a partir del descubrimiento de las auxinas, las cuales a determinadas dosis actúan como herbicidas.

1950-1960: desarrollo de múltiples moléculas con actividad plaguicida-herbicida, basados en razones comerciales y científicas. Los plaguicidas no actúan con la misma eficacia sobre todos los individuos de una población. Ej: igual

dosis de alcohol etílico no hace el mismo efecto sobre diferentes individuos.

Términos de plaga y plaguicida

Plaguicida: todo producto químico, orgánico o inorgánico, natural o sintético que se utiliza para controlar a los enemigos biológicos de las plantas cultivadas.

Plaga: clásicamente se definía como calamidad que aflige a la agricultura. Actualmente se puede definir como

cualquier organismo que afecte directa o indirectamente a las plantas, o tmb se define como todos aquellos ani-

males no microscópicos que afectan a las plantas como ácaros, insectos, moluscos (caracoles, babosas), aves y mamí-

feros (roedores).

Malas hierbas: cualquier vegetal superior que compite con las plantas cultivadas para obtener agua, nutrientes, luz o espacio.

Enfermedad criptogámica: designa las alteraciones que sufren las plantas por acción de microorganismos, como hongos, bacterias, virus y nematodos.

A veces se usa incorrectamente la palabra pesticida en lugar de plaguicida, etimológicamente significa otra cosa:

Pestemal olor Pesticida: que mata el mal olor. También se usa el término fitosanitario o fitofármico, que es igual de incorrecto.

Clasificación de los plaguicidas

1. en base al organismo al que controlan

insecticidas insectos acaricidas ácaros nematocidas (helicidas) nematodos

molusquicidas, avicidas, rodenticidas (roedores), bactericidas, alguicidas (algas), fungicidas (hongos) y herbicidas (malas hierbas).

2. en función de su acción:

-preventivos: si su aplicación previene la aparición de daños.

-curativos: se aplican cuando ya hay síntomas del ataque del enemigo de las plantas.

Esta distinción sólo es clara en el caso de los fungicidas.

3. en función del tipo de aplicación:

-de aplicación foliar: generalmente sólo controlan los enemigos que ya viven en la planta.

-de aplicación edáfica: controlan tanto los enemigos de la planta del suelo como los que viven en la planta.

4. en razón de si la acción del plaguicida tiene lugar en el lugar indicado:

-de contacto: punto de aplicación y de acción coinciden.

-sistémicos: el plaguicida se desplaza desde el punto de aplicación al lugar de acción; también llamados de traslocación

-cuasisistémicos: o de contacto persistente, se aplican vía foliar sobre el haz de la hoja y llegan al envés atravesando la hoja.

Cualidades que debe reunir un plaguicida

- efectividad.
- selectividad:no debe afectar a otros organismos distintos al enemigo a controlar.
- seguridad:no deben ser tóxicos ni para las cosechas,ni el hombre,ni cualquier otro animal consumidor.
- posibilidad de formulación:debe poder ser incluido de forma conveniente en una serie de soportes que permitan su aplicación en el campo.
- estabilidad:desde su preparación hasta su aplicación.
- economía:el coste de la aplicación debe ser inferior al coste producido por las pérdidas causadas por el enemigo de las plantas.

En la práctica la mayoría de los plaguicidas cumplen todos los requisitos excepto la selectividad y seguridad.En cuanto a la seguridad se sabe que muchos plaguicidas pueden tener efectos secundarios sobre la población.En lo relativo a la selectividad los plaguicidas no son selectivos de forma intrínseca,aunque variando la forma de aplicación o diversas modificaciones logramos a que se pueda llegar a cierta selectividad.

Problemática del uso de plaguicidas

Los problemas planteados por el uso de plaguicidas son:

1.efectos tóxicos sobre otros organismos

Todos los plaguicidas actúan sobre un gran número de organismos;si las aplicaciones se realizan de manera indis-

criminada se pueden obtener efectos no deseados en plantas,animales y microorganismos..Los efectos tóxicos son de tres tipos:

a)fitotoxicidad*:las plantas cultivadas sobre las que se aplica el plaguicida sufren daños que reducen su productivi-

dad.La fitotoxicidad se asocia a los herbicidas;muchos herbicidas son tóxicos para los cultivos;para evitar la apari- ción de fitotoxicidad las aplicaciones hay que realizarlas de manera que las plantas no se vean afectadas.Si las plantas cultivadas entran en contacto con el herbicida se pueden incluso llegar a morir.Se deben usar estrategias que eviten la fitotoxicidad(se verá más adelante).También puede haber fitotoxicidad debida a fungicidas.

b)toxicidad para los consumidores de productos agrícolas:los insecticidas son tóxicos para los consumidores fina-

les;todos los insecticidas son tóxicos para los animales y en consecuencia para sus consumidores finales.Pero esto tiene poca incidencia ya que las aplicaciones son en muy bajas concentraciones,y por tanto los efectos tóxicos sobre el consumidor final son irrelevantes.No obstante se desarrollan métodos de análisis para detectar cantidades muy pequeñas de plaguicidas en alimentos.

c)toxicidad para flora y fauna silvestre:si los plaguicidas se aplican mal actúan sobre organismos a los que no

van dirigidos. Los plaguicidas en mayor o menor medida son solubles en agua y pueden alcanzar las capas freáticas y aguas continentales, introduciéndose en el medio ambiente: animales acuáticos, animales terrestres, hombre. Se puede llegar a alcanzar niveles en ciertos tejidos que son tóxicos.

2. aparición de resistencia

Cuando una población de organismos se ponen en contacto de un tóxico, hay unos que se ven afectados y otros no (organismos resistentes). Los hongos, insectos y malas hierbas acaban adoptando formas resistentes, y éstas las transmiten a sus descendientes. Una población es genéticamente heterogénea, y por tanto puede darse el caso de que algunos individuos puedan metabolizar el tóxico y por tanto no morir; por otra parte, las dosis que se aplican son insuficientes para aniquilar a toda la población; matar al 100% es antiecológico, ya que habría que aplicar dosis muy grandes. Por tanto, puede darse el caso de que toda una población sea resistente a un tóxico, debido a:

– cantidad insuficiente de plaguicida.

– desarrollo de formas resistentes.

. En ese caso el plaguicida se vuelve ineficaz.

3. selectividad de plaguicidas

En la mayoría de los casos los plaguicidas afectan a más especies de las que se quieren controlar; esto se debe a que los plaguicidas tienen *selectividad intrínseca*. Para que un plaguicida sea selectivo debemos conocer su *selectividad extrínseca* conocer cómo se debe aplicar un plaguicida para que sea selectivo frente a una plaga. La selectividad extrínseca.

suele estar relacionada con la absorción del plaguicida por el organismo que se quiere controlar. Se usan estrategias basadas en las características de formulación del plaguicida, momento que se aplica y dosis. Antes de lanzar un plaguicida al mercado hay que optimizar su selectividad extrínseca ante una plaga y sobre un determinado cultivo.

Perspectivas de utilización de plaguicidas en el s. XXI

Hacia 1993 los países con mayor consumo: EEUU y Asia oriental, que comprenden un 50% del consumo mundial.

	Superficie cultivada	Consumo de plaguicidas
Países desarrollados	45%	75%
Países no desarrollados	55%	25%

Por lo que se estima que la evolución de los países no desarrollados llevará consigo un aumento de su consumo. A nivel mundial los más utilizados son los herbicidas, mientras que en los países en vías de desarrollo son los insecti-

das. Los países que menos usan plaguicidas son los africanos y el sur de la India. El uso de plaguicidas no es el mismo en todos los cultivos: frutales (26%), arroz (14%), y maíz y algodón 11%. Del 26% usado en cultivos

hortofrutícolas la mayor parte son fungicidas, mientras que hay muy poco de herbicidas. El consumo de herbicidas es muy alto debido a que los cultivos a los que se aplican son producidos principalmente en EEUU, que es donde existe una mayor producción mundial de soja, maíz, etc.

Registro de plaguicidas:son moléculas orgánicas sintéticas de modo que todo aquel producto con cualidades de plaguicida es registrado como tal,pero antes debe pasar determinados filtros,principalmente de carácter toxicológico-

co.Las leyes de patentes vigentes en Europa y EEUU dan 20 años de exclusividad en su producción,y pasados esos

veinte años cualquiera puede fabricarlos.Actualmente,desde que se deposita la patente de un producto químico que puede ser tóxico transcurren ocho años para su utilización,dejando sólo 12 años de patente exclusiva.Durante los primeros ocho años la rentabilidad suele ser negativa,en el resto de los 14 años suele haber ganancias.El coste de desarrollo de un plaguicida supone 80 millones de dólares,ya que no se sintetiza una sola molécula,sino que se llevan a cabo multitud de experimentos hasta llegar a la molécula deseada.La síntesis y procesos químicos suponen un 15% de los gastos,40% va en seguridad y registros y 30% en ensayos biológicos previos.Esto es debido a que hay que estar seguros de que la aplicación no va a causar problemas a la sociedad,aunque hay muchos problemas que son desconocidos a priori,de ahí que la legislación sea cada vez más rígida.

La renovación del uso de un plaguicida también supone muchos gastos,ya que hay plaguicidas registrados desde principio de siglo que no se ajustan a las leyes actuales;de ahí que la introducción de nuevos productos sea cada vez más lenta.Actualmente existe el monopolio de empresas de plaguicidas.

Las alternativas al uso de plaguicidas son:

-control biológico de las plantas,aunque es bastante cara y necesita mucha mano de obra

-conseguir plantas resistentes a plagas,pero es complicado de lograr en plantas leñosas,no así en herbáceas.Estas son las llamadas plantas transgénicas,las cuales tienen su genoma modificado para resistir enfermedades,condicio-

nes adversas,mejor fructificación...Los efectos de los productos transgénicos sobre el consumidor aún no son bien conocidos.Hay casos de plantas transgénicas que han llegado a matar a animales,de ahí que su desarrollo no sea nada halagüeño.

TEMA 2. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

Conceptos toxicológicos básicos.Parámetros utilizados para evaluar la toxicidad de los plaguicidas.Normativa legal vigente.

Conceptos toxicológicos básicos

Tóxico:cualquier sustancia química,natural o sintética.orgánica o inorgánica que causa efectos dañinos a cualquier orga- nismo,actuando sobre alguna acción fisiológica alterando su función de crecimiento,reproducción,etc.Su metabolismo se ve alterado y conducen a la muerte del individuo.Cualquier sustancia de la naturaleza puede ser considerada como un tóxico ya que siempre hay una dosis a partir de la cual la ingestión produce daños irreversibles.El que algo sea pues una sustancia tóxica es una cuestión de dosis.

Toxicología:su objeto es estudiar los tóxicos y sus efectos;posteriormente evolucionó y es una disciplina de las ciencias médicas que estudia la naturaleza y manera decómo afecta a todos los seres vivos los plaguicidas,sunaturaleza,detección y efectos.

Cuando se habla de toxicidad se habla de dos términos:

Efecto tóxico agudo: cuando el efecto tóxico de una sustancia es inmediato sobre el organismo que la ingiere. Es el efecto causado en un organismo por la incorporación al mismo de cierta cantidad de un tóxico, generalmente alta. En muchos causa la muerte.

Efecto tóxico crónico: consecuencia de la ingestión continuada de pequeñas dosis de un tóxico. Normalmente conduce

a medio/largo plazo a una enfermedad degenerativa como cáncer, alteraciones en la reproducción (teratogénesis), aparición de lesiones degenerativas: silicosis, cirrosis, arteriosclerosis y malformaciones.

En la práctica se exige que antes de que se comercialice un plaguicida se estudie su toxicidad crónica y aguda en animales de laboratorio. Hay diferentes metodologías para estudiar sus efectos. Se usan ratones principalmente, con características genéticas definidas con el fin de que los resultados del experimento se puedan contrastar. Los ensayos de *toxicidad aguda* se hacen de la manera siguiente:

Se agrupan una serie de animales, y a cada uno de esos lotes se les somete a exposición de un plaguicida; hay un lote control al que no se le somete a exposición al plaguicida, y una serie de lotes sometidos a exposición creciente.

Se introduce el plaguicida en alimento o bebida y se comprueba al día siguiente el efecto del plaguicida. Normal-

mente las exposiciones van encaminadas a determinar la dosis letal media. Si representamos los resultados siempre obtenemos una gráfica sigmoide, en la cual a partir de una determinada concentración todos los individuos se ven afectados. Se puede calcular a qué concentración la mitad de la población de un ensayo estará afectada interpolando en la gráfica, y este dato nos será muy útil para caracterizar el plaguicida.

Otros ensayos que se pueden hacer: se puede evaluar la concentración de un plaguicida en el aire se somete al animal-

mal a distintas concentraciones de plaguicida en el aire, o también se puede estudiar su toxicidad en animales acuáticos-

cos, incluyendo en el agua de las peceras concentraciones crecientes de plaguicida.

Los ensayos de *toxicidad crónica* pretenden determinar cuál es la toxicidad de una sustancia a medio/largo plazo cuando se encuentra en un alimento, aire o en agua, pero en concentraciones muy pequeñas. Se somete a los lotes de animales a exposición del plaguicida en dosis muy pequeñas (en el agua, aire, comida), de modo que siempre esté expuesto al tóxico. Al cabo de un tiempo los animales se sacrifican y se les hace una autopsia para ver si algún órgano se ha visto afectado. También se puede analizar su sangre y compararlo frente a los análisis de un animal control.

El problema fundamental de los experimentos es cómo extrapolar los resultados obtenidos en animales al caso del hombre.

Ej: con 100 mg/kg de alimento la mitad de los ratones muere; pero este dato no es válido para el hombre. Hay que multiplicar el dato experimental por un factor de seguridad. Este factor es 1/100

100 mg/kg alimento ----- 1mg/kg alimento

ratón hombre

Parámetros utilizados para evaluar la toxicidad de los plaguicidas

A partir de los datos experimentales se obtienen una serie de parámetros:

DOSIS LETAL MEDIA (DL50 LD50)

Es la cantidad de plaguicida expresada en *mg plaguicida/kg peso corporal* que causa la muerte a la mitad de los individuos ensayados. Es el parámetro toxicológico más importante. A la dosis letal media se le suele dar las siglas

anteriores. Siempre hay que indicar el animal a la que se ha determinado esa dosis letal media. La DLM varía de unos animales a otros, o incluso si es macho o hembra.

CONCENTRACIÓN LETAL MEDIA (CL50 CL50)

Se usa para productos que puedan encontrarse en aire o agua. Es la concentración de plaguicida en el aire o en agua que causa la muerte a la mitad de los individuos ensayados. Se expresa en *mg plaguicida/ L* de fluido (aire, agua)

DOSIS EFECTIVA MEDIA (DE50 ED50)

Se refiere a la dosis de plaguicida que causa la inactivación de la mitad de los individuos ensayados. Se expresa en

mg plaguicida/kg peso corporal.

CONCENTRACIÓN EFECTIVA MEDIA (CE50 EC50)

Es la concentración de plaguicida en el aire o en agua que causa la muerte a la mitad de los individuos. Se expresa en

mg plaguicida/L

INHIBICIÓN MEDIA (I50 I50)

Es la concentración de plaguicida que afecta a la mitad de la actividad de un determinado sistema enzimático in vitro.

Evalúa la actividad de un plaguicida sobre un determinado sistema enzimático. Sirve para evaluar si el plaguicida tiene efectos secundarios.

Todos estos parámetros se usan para evaluar la toxicidad aguda en personas.

Sobre cualquier sustancia es muy fácil conocer la dosis que causa un efecto tóxico agudo; pero de cara al riesgo del consumidor tiene más importancia la toxicidad crónica, y ésta es muy complicada de evaluar. También se evalúa con animales de laboratorio, haciendo ensayos de:

–teratogénesis: estudio si la descendencia también se ve afectada por el plaguicida.

–mutagénesis: se hace con el test de Ames, el cual usa la bacteria *Salmonella Typhimurium*. A diferencia de los anteriores

res, los ensayos de toxicidad crónica son largos y muy costosos.

Todos los ensayos vistos dan una idea global de la toxicidad a largo plazo del plaguicida. Cuando una sustancia da + el test de teratogénesis, mutagénesis o sean cancerígenas se impide su comercialización. Esto ocurre en sustancias nuevas; en sustancias que ya están en el mercado sólo se prohíben cuando se renueva el registro de la sustancia. Las sustancias también se pueden clasificar también como:

- sustancias cancerígenas

- posibles cancerígenos: en animales producen tumores a una det concentración, pero no hay datos que demuestren que en hombres también pase lo mismo.

- sust. no cancerígenas

Hay varios parámetros relacionados con la toxicidad crónica; son parámetros que pretenden que en los alimentos los

niveles de plaguicidas no provoquen daños en el consumidor:

- plazo de seguridad

- tolerancia máxima en alimentos (límite máximo de residuos – LMR)

- ingestión máxima diaria aceptable (IDA)

- nivel permisible

Plazo de seguridad: parámetro agronómico. Se refiere al tiempo mínimo que debe transcurrir entre la aplicación del plaguicida y la recolección del cultivo. La concentración de plaguicida en los tejidos es menor al 1% de la concentra-

ción inicial. Este plazo es muy variable: hay productos que con gran rapidez se degradan, de manera que su PS es de dos semanas o incluso menor; y hay otros que se degradan lentamente y su PS puede llegar a meses. La degradación del pla

guicida en la planta se debe a:

- fenómenos químicos: presencia de grupos amida en los plaguicidas, los cuales se hidrolizan fácilmente.

- reacc. metabólicas que se dan en el vegetal y que degradan al plaguicida.

- reacc. fotoquímicas, catalizadas por luz (especialmente la UV).

Tras las aplicaciones, si el plaguicida no penetra en la planta puede haber pérdidas del mismo como consecuencia del arrastre debido a lluvias. El PS puede ser diferente según el tipo de cultivo que se trate o según la variedad, si es de consumo o de uso industrial. Para el plazo de seguridad se realizan estudios de campo y se comprueba cómo se disipa

el plaguicida.

Tolerancia máxima o Límite max. de residuos en alimentos (LMR): Es la cantidad máxima de un plaguicida que puede admitirse en un alimento, sea de origen animal o vegetal. A este efecto se considera

alimento todas las bebidas, sean alcohólicas o no. Hay LMR distintos para otros contaminantes distintos a plaguicidas.

Se expresa en mg Pla / Kg alimento y se determina en función de la toxicidad del plaguicida para la persona y la proporción en que ese alimento está en la dieta media. Este parámetro también se aplica al agua potable y se mide en mg/L. Estos límites son muy bajos.

Ingesta máxima diaria aceptable (IDA): Es la dosis máxima de un plaguicida que puede ingerirse diariamente sin

que ocasione daños detectables durante la vida de un individuo. Se expresa en mg Pla / día. También se puede calcular la ingesta máx. semanal aceptable. La IDA se obtiene en animales y se multiplica por un factor de seguridad.

Nivel permisible: Es la concentración máxima de plaguicida que puede contaminar un alimento sin riesgo de toxicidad

crónica. En la práctica el NP es igual o superior al LMR.

Los tres últimos parámetros son unos parámetros cuyo origen se encuentra en una serie de evaluaciones llevadas desde los años 50 por la comisión mixta de la FAO y la OMS para el estudio de residuos de plaguicidas en alimentos.

Su objetivo es proponer a los estados miembros valores de esos parámetros para cada plaguicida en cada alimento. En EEUU las regulaciones legales las realiza la Food and Drug Administration FDA y la Environmental Protection Agency EPA. Desde 1986 los niveles marcados por la unión europea son aplicables en España. De forma general los países pretenden que los valores de LMR sean los mínimos posibles; marcar un LMR es función de varias cosas, y siempre hay cierta flexibilidad. Los problemas son definir cuál es la dieta media de una población y el peso medio de una población.

Cómo se fija el LMR

Para fijar el LMR hay que considerar dos criterios:

1. criterio agronómico.

2. criterio toxicológico.

criterio agronómico.

Es consecuencia de la realización de ensayos en el campo que permitan conocer cuál es el contenido real de residuos del plaguicida en estudio en un alimento determinado de origen vegetal. Se hacen tratamientos a cultivos siguiendo lo que se llaman buenas prácticas agrícolas, es decir, emplear un plaguicida en cantidad necesaria y suficiente para lograr un control adecuado del enemigo biológico a batir: dosis adecuadas y respeto del plazo de seguridad.

Este criterio agronómico permite determinar cuál es el **nivel práctico de residuos**. Este nivel práctico de residuos se da en mg Pla/ Kg producto cosechado.

criterio toxicológico

Pretende que la ingestión diaria de residuos de plaguicidas no provoque efectos adversos a la salud del

consumidor.

Para obtener este criterio hay que:

1º.determinar el **nivel sin efecto (NEL)**:es la cantidad de plaguicida que ingerido toda su vida por los animales de experimentación no les causa efecto nocivo.Se suele hacer con dos o más especies y se realiza un seguimiento continuo del estado de salud de los animales:análisis de sangre,comportamiento,descendencia..Al final del experim. se

sacrifican y se realiza una biopsia de tejidos y órganos para ver si las diferentes dosis ensayadas ensayadas generan efectos negativos.El NEL se da en mg Pla / kg animal y día

A partir del NEL se puede hallar la IDA para el hombre:se divide el NEL por un factor de seguridad,que suele ser 100;este valor 100 se halla multiplicando la variabilidad específica (10) por la interespecífica (10).

$IDA = NEL \times \text{factor de seguridad interespecífico} \times \text{factor de seguridad intraespecífico}$

Factor de seguridad interespecífico se establece considerando que el hombre es más sensible a los tóxicos que los animales 1/10

Factor de seguridad intraespecífico se introduce por la consideración de la heterogeneidad de la población humana y vale 1/10.Con lo que

$IDA = NEL / 100$

Los factores de seguridad no están consensuados y en ocasiones se usan factores de seguridad que dividen el NEL por 1000,10000 o números mayores.

Cálculo del Nivel permisible en alimentos (NP)

Se calcula a partir de IDA del modo:

$NP \text{ alimentos} = \frac{IDA \times \text{peso medio individuo}}{\text{Factor alimentario}}$

Factor alimentario ----- kg alimento /día

Ejemplo:

$NEL = 100 \text{ mg/kg (rata)}$

$IDA = 100 / 100 = 1 \text{ mg/kg}$

Peso medio mujeres= 60 kg

Factor alimentario:considera la contribución del alimento estudiado a la dieta media de la población.En productos vegetales oscila entre 0.2 y 0.8.Supongamos que el factor alimentario sea 0,6.

$NP = \frac{1 \text{ mg/kg peso corporal} \times 60 \text{ kg p corporal}}{0,6} = 100 \text{ mg / kg alimento}$

0,6 kg alimento

con un contenido de 100 mg/kg de alimento no pasaría nada sobre los consumidores (en teoría).Este resultado

es para el criterio toxicológico. Aún así hay discusiones sobre los pasos seguidos en el cálculo de estos valores, como es el caso de los factores de seguridad interespecíficos e intraespecíficos, de los pesos medios (los niños no pesan 60 kg), factor alimentario (la dieta media a veces se aleja de la real). de todas maneras se tienden a hacer más estrictos los valores del nivel permisible en alimentos.

$NP = \text{mg pla} / \text{kg alimento}$

En la práctica se fija que si el NP es mayor que el valor de NPR se podría aplicar en el cultivo y se fijaría como límite máximo de residuos el NPR.

Si $NPR > NP$, entonces el plaguicida debe ser prohibido para ese cultivo.

Problemática de los LMRs y parámetros asociados

En el criterio agronómico, la discusión trata sobre qué se entiende por buenas prácticas agrícolas; este concepto varía de un país a otro, o incluso entre regiones de un mismo país, y es función del tipo de plagas que existan, de su gravedad,

de las condiciones ambientales, del tipo de cultivo que se realice... Además la incidencia de una plaga depende de la estación, año, etc. Por regla general, cuanto mayor sea la densidad de plantación, mayor sea el aporte de agua y cuanto más templado sea el clima, la incidencia de plagas es muy alta.

Para el criterio toxicológico, el problema es determinar el Nivel sin efecto (NEL). Su valor depende del tipo de animal,

de su sexo y del tipo de experimentación que hagamos. Incluso usando la misma especie aparecen valores distintos de NEL, ya que dentro de una misma especie la susceptibilidad a un determinado tóxico en una línea génica puede ser diferente, ya que habrá organismos mejor preparados para resistirlo que otros.

$IDA = \frac{NEL}{NP}$ $NP = \frac{IDA \times \text{peso promedio del hombre}}{\text{factor de seguridad}}$

Factor de seguridad (100) factor alimentario -- kg alim que come un hombre al día. Esto es variable para cada país ya que es: $\frac{\text{consumo de un país}}{\text{consumo anual}}$

número de habitantes 365 días

Además de estos problemas en fijar el valor de LMR hay también que considerar que los tóxicos pueden interactuar entre sí; puede pues existir sinergismo entre varios tóxicos, y por tanto el efecto de los tóxicos ingeridos sea mayor que de haberse consumido aislados. Esto es algo que está por demostrar, su investigación es muy costosa ya que habría que hacer múltiples experimentos con todas las posibilidades posibles:

Tóxico1 A1 B1 C1 ----- T1 + T2 => A1 A2 A1 B2 etc

Tóxico2 A2 B2 C2 A1 B2 A1 B1

etc etc

En general los insecticidas son los que mayor toxicidad aguda presentan. Los herbicidas tienen toxicidad aguda relativa

mente baja. Sustancias presentes en los alimentos a determinadas dosis pueden ser mortales:

DL50

NaCl 3750 mg / kg

Ac.Láctico 3730 mg / kg

Vainillina 1580 mg / kg

Ac.Láurico 131 mg / kg

Ac.Oleico 130 mg / kg

Estricnina 0,96 mg / kg

TEMA 3 . ASPECTOS FISICOQUÍMICOS DE LA FORMULACIÓN Y DE LAS APLICACIONES DE LOS PLAGUICIDAS

Características fisicoquímicas de las principales superficies sobre las que se aplican plaguicidas.Características generales de las formulaciones de plaguicidas.Formulaciones para aplicación en forma sólida.Formulaciones para aplicación en forma líquida por rociado y por quimigación.Formulaciones para aplicación en forma de vapor.

Introducción

Los plaguicidas pueden aplicarse en forma sólida,líquida y en algunas ocasiones como gas.Para que sean activos deben aplicarse de una forma conveniente;esto supone tres cosas:

- que se puedan aplicar en el campo dosis/Ha relativamente bajas.
- que se puedan aplicar de forma homogénea
- el producto aplicado debe alcanzar al organismo que queremos controlar.

En la química de plaguicidas por tanto es vital saber:

- cómo un plaguicida penetra en las superficies sobre las que se aplica.El plaguicida debe poder atravesar estructuras,desde las de la planta hasta la coraza de los organismos que queremos eliminar.Por ejemplo,si queremos acabar con una plaga de pulgones que afecta a los ápices radicales,el plaguicida debe ser capaz de

atravesar la cutícula foliar y luego desplazarse hasta el ápice para matar a la pulga cuando ésta chupe la savia.

- cómo se debe formular el plaguicida para que sus aplicaciones sean homogéneas.En esto la química de plaguicidas es diferente a la química de fertilizantes.
- Además interesa que los plaguicidas se degraden una vez aplicados:por tanto deben contener grupos funcionales que los hagan reactivos;pero el plaguicida no debe perder sus propiedades desde el momento en que se fabrica hasta el momento que se aplique:debe ser estable antes de aplicarse e inestable después de su aplicación.

Cutícula foliar

Es la capa cerosa que recubre la superficie de las hojas.Existe otra capa cerosa que recubre flores y frutos.La

función de la cutícula foliar es actuar de barrera hidrófoba que evita que la planta pierda agua, y así que su pérdida sólo se

produzca a través de los estomas; la capa cerosa impide pues la pérdida de agua por transpiración, impide que el agua se evapore libremente. Cuanto más nos alejamos de la epidermis, más lipófila es la estructura impidiendo que el agua la atraviese y se pueda perder. La cutícula también es eficaz para evitar que puedan penetrar desde el exterior moléculas polares o soluciones acuosas. A la hora de aplicar un plaguicida que queramos que penetre en la cutícula estos deben ser lo suficientemente apolares; de ahí que la mayoría de los plaguicidas son moléculas de baja polaridad—

dad y poco solubles en agua (pueden ser de una centésima de mg por litro). Una sustancia poco polar y poco soluble se tiende a acumular en los tejidos ricos en lípidos. Las moléculas neutras son las que entrarán más fácilmente.

El espesor de la cutícula varía de 5 a 20 micras y se compone de tres partes:

—células epidérmicas

—procutícula

—epicutícula

—células epidérmicas: sobre ellas se deposita CUTINA y CERAS CUTICULARES; también hay hemicelulosa, fibras de celulosa y pectinas. La cutina es un polímero de ácidos hidroxicarboxílicos; forma una trama sobre las células epidérmicas dentro del entramado se acumula cera.

Para que esta barrera sea eficaz e impida la pérdida de agua la cantidad de cera depositada en la cutícula va aumentando desde la epidermis hasta la superficie externa de la cutícula. El plaguicida penetra más cuanto más apolar sea pero hasta cierto límite, ya que los muy apolares disuelven la cutina y mata a la planta por deshidratación—

ción. La capacidad de que un plaguicida atraviese más o menos la cutícula foliar permite clasificarlos en:

1. plaguicidas de contacto: son incapaces de traspasar la cutícula foliar al ser muy polares. Quedan en la superficie—

cie y allí actúan. Sólo pueden quedar embebidos en la cutina.

2. Sistémicos

3. Cuasisistémicos

Los 2. y 3. Atraviesan la cutícula foliar y acaban entrando en los tejidos vegetales. Los sistémicos entran a los tejidos de la hoja, y se mueven hacia otros tejidos vía floema. Los cuasisistémicos no se mueven vía floema, pero son capaces de pasar del haz de la hoja al envés. Estos son útiles para eliminar plagas que vivan en el envés de las hojas.

Tegumento de los insectos

Es la cubierta que recubre a los insectos para evitar su deshidratación, por lo que es muy parecido a la cutícula foliar. Cubre todo el insecto y algunas cavidades interiores. La estructura es segregada por las células epidérmicas del insecto, actúa de barrera y le confiere rigidez (es el exoesqueleto de los insectos). Da forma a

su cuerpo.

El tegumento de los insectos está formado por dos regiones :EPICUTÍCULA,la más externa,apolar y estrecha, y la PROCUTÍCULA,o región intermedia entre la epicutícula y las células epidérmicas.

Procutícula está formada por glicoproteínas,quitina y agentes curtientes.La *quitina* es el principal componente, es un polímero de N-acetilglucosamina y es la que contribuye a la hidrofobia.Los enlaces son de tipo β (como en la celulosa) y es muy resistente a los ataques hidrolíticos,menos a los de ciertas bacterias que sí pueden degradar cutina.Permite tener al insecto una forma definida y es algo flexible.En la procutícula hay dos regiones:exocutícula y endocutícula. En la exocutícula podemos encontrar *melanina*, la cual deriva del aa tirosina,es muy hidrófoba y es la responsable de la coloración de los insectos y *esclerotina* (que da rigidez al tegumento en determinados insectos,como en escarabajos).En la procutícula existen una serie de canales que conectan las células epidérmicas con la epicutícula;además en la procutícula existen terminaciones nerviosas que recogen señales del medio.Algunos plaguicidas actúan sobre estas células nerviosas y alteran los impulsos nerviosos de los insectos.Las terminaciones nerviosas además de estar en la procutícula también están en regiones más internas,como en el tubo digestivo o en los espiráculos.

Epicutícula se compone de cutuculina (lipoproteína) y ceras (similares a las de la cutícula foliar) que hacen que la epicutícula sea muy hidrófoba. Para que el plaguicida sea efectivo ante los insectos debe atravesar su tegumento,por lo que al igual que antes no tiene que estar ionizado ni ser polar.Tiene que ser lo más apolar posible.

Características generales de la formulación de plaguicidas

Formulación:proceso industrial mediante el cual la materia activa se prepara para su aplicación agrícola.Los plaguicidas se preparan mediante síntesis;una vez se obtiene la materia activa se procede a su formulación.El producto obtenido en el proceso de formulación se denomina **fórmula** y en la preparación de un formulado hay tres etapas:

- fabricación de la materia activa se llama también producto técnico.Es el plaguicida lo más puro posible;
- suele tener un 95% de pureza.Salvo excepciones,el producto técnico no se puede aplicar directamente en el campo y por eso hay que diluirlo.
- dilución de la materia activa en un líquido o su fijación en un soporte inerte
- adición de sustancias coadyuvantes o suplementarias.

En un formulado siempre tendremos:

Materia activa el formulado tiene entre 5-50% de riqueza en m.a.

Diluyente:son líquidos que permiten disolver o dispersar la m.a.Se usa agua o disolventes orgánicos apolares.

Excipiente o un portador:es un *sólido* que se mezcla intimamente con una m.a.sólida. Suele ser una sustancia mineral finamente dividida,a la cual se fija la m.a.por absorción.También se suelen usar materiales lignocelulósicos

Algunos son capaces de adsorber gases.

El diluyente + excipiente suponen entre 45-95 %

Coadyuvantes o sustancias complementarias suponen valores menores del 5% de la formulación. Son componentes de las formulaciones cuyo objetivo es facilitar la aplicación de la misma, facilitando la retención de la formulación por las hojas o la fijación sobre el organismo diana. Hay distintos tipos, pero los más usados son moléculas con propiedades surfactantes.

Formulaciones para la aplicación de plaguicidas

Existen formulaciones para su aplicación en forma sólida, líquida y vapor. Las más importantes son las formulaciones de aplicación en forma líquida.

.formulaciones para la aplicación en forma sólida

Se usan tanto en tratamientos al suelo como tratamientos vía foliar. Se trata necesariamente de formulaciones cuyo estado de agregación es sólido, pero el plaguicida o materia activa que contiene puede ser un sólido, un líquido o gas a T ambiente. Si se trata de un líquido, necesariamente debe estar absorbido o embebido en el portador; si la materia activa es gas, deberá estar adsorbido en el portador.

En las aplicaciones de forma sólida, el portador suele ser un material mineral o lignocelulósico. Suele tener un tamaño definido; cuando la materia activa es un sólido, lo que se hace es disolverlo en un disolvente adecuado y en ese medio líquido introducir las partículas del portador, allí será donde se absorben las partículas del plaguicida. Se haría igual en el caso de tener la materia activa en forma líquida. Si la m.a. fuera un gas lo que se hace es meter al portador finamente dividido en una cámara saturada de plaguicida en forma gaseosa para que así se retenga el plaguicida en el portador.

Hay tres tipos de formulaciones para aplicaciones de forma sólida:

1. polvos para espolvoreo:

son sólidos muy finamente divididos (tienen la misma apariencia que la harina, sal); están formados por partículas de diámetro menor a 50 micras. En esas partículas que suelen ser de materia mineral va incluido el plaguicida (la materia activa). Este polvo se puede aplicar al suelo o a las plantas con máquinas especiales o a veces se usan aviones o helicópteros para realizar estas aplicaciones. Para que las aplicaciones sean correctas, deben ser suficientemente fluidas, es decir, las partículas no deben adherirse unas a otras; por esto se incluyen sustancias que impiden la aglomeración de las partículas y faciliten su fluidez. Estos agentes se llaman agentes de fluidez y suelen ser silicatos aluminosilicatos.

También se suelen añadir agentes adherentes que mejoran la adherencia del polvo a las hojas.

Para realizar estas aplicaciones no debe haber viento para que no derive la nube de polvo a lugares no deseados. De ahí que se suelen aplicar por la mañana o antes del amanecer. Además, el rocío ayuda a fijarse a los adherentes a la superficie de la planta.

Los polvos para espolvoreo tienden a usarse cada vez menos porque hay muchas pérdidas y porque es necesario un tamaño muy pequeño de partícula para que sea más eficaz, con lo que será muy fácil que lo arrastre el viento. Los polvos para espolvoreo pueden confundirse con alimentos, como azúcar, harina...

2. gránulos:

Son formulaciones similares a los polvos de espolvoreo, pero se diferencian en el tamaño de partícula: diámetro es entre 0,3–1 mm, los gránulos se pueden distinguir unos de otros a simple vista. Aquí no se usan agentes de fluidez pero sí colorantes para indicar que son partículas no comestibles (se usan colores azules, violeta). Los gránulos se usan exclu

sivamente en aplicaciones al suelo;son cuasiesféricos y en ellos la cantidad de plaguicida en cada gránulo es alta,y como el plaguicida puede estar retenido a cierta profundidad dentro del gránulo,esto representa una ventaja,ya que permite liberar el plaguicida lentamente.Esto es ventajoso,ya que permite obtener un efecto similar al que tendrían otras aplicaciones con otras formulaciones.Además su tamaño mayor permite aplicar dosis localizadas(menores dosis por hectárea,mayor eficacia del tratamiento,etc).

Pero el problema es que debido al tamaño de las partículas la homogeneidad del tratamiento es baja,salvo que se emplee maquinaria especial.Además los gránulos son caros.La riqueza de los gránulos de materia activa es 5-25%.

3.cebos:

se usan exclusivamente para formular insecticidas u otros plaguicidas que permitan controlar animales.Generalmente el cebo es un alimento contaminado con un plaguicida,que colocado en un determinado lugar los animales lo detectan y se envenenan.Este método es aplicable a la agricultura y en otros campos(sanidad,alcantarillado..)

formulaciones para la aplicación en forma líquida

En este caso la formulación sea sólida o líquida se diluye en agua y se obtiene un caldo.Este caldo se aplica sobre las plantas o sobre el suelo;el caldo es en la práctica agua que tiene disuelta el plaguicida,con pequeñas gotas de un líquido inmiscible con esa agua;esas gotas forman una emulsión donde queda retenido el plaguicida.Hay varios tipos de formulaciones:

a)líquidos solubles o miscibles en agua:

Estos líquidos son disoluciones acuosas o hidroalcohólicas que contienen el plaguicida de forma que cuando estos líquidos se diluyen en agua el plaguicida se queda disuelto en el caldo.Es necesario por tanto que el plaguicida sea so-

luble en agua.Puede contener hasta un 50% de materia activa,pero luego en el caldo es mucho menor ya que se diluye.Estas formulaciones son muy extrañas porque la mayor parte de los plaguicidas son poco solubles en agua.

b)emulsiones:

es consecuencia de disolver al plaguicida en un disolvente orgánico inmiscible en agua y añadir agua.Obtenemos dos fases;con ayuda de un agente emulsionante se forma una emulsión de aspecto lechoso.Suelen tener un 20% de materia activa .Esta formulación está en desuso.

c)líquidos emulsionables:

son plaguicidas disueltos en un disolvente graso que además tiene un emulsionante.Son formulaciones transparentes,

cuando este líquido emulsionante se añade a un depósito de agua,automáticamente se forma una emulsión y el agua toma aspecto lechoso.La riqueza de materia activa puede ser 40-50%.

d)polvos mojables (polvos humectables):

Son sólidos finamente divididos en los que se incluye el plaguicida.Son muy parecidos a los polvos para espolvoreo,

aunque su diámetro es 1–10 micras. Estos polvos añadidos al agua forman una dispersión, generalmente con ayuda de un agente dispersante, de modo que el agua adquiere un aspecto lechoso. Al tratarse de partículas muy pequeñas lo puedo aplicar como un líquido. Su riqueza en materia activa es del 50%, y son formulaciones muy utilizables.

e) microencapsulados:

son formulaciones especiales que se suelen usar para tratamientos en cultivos de alto valor añadido, como hortícolas o frutícolas. Son cápsulas de tamaño microscópico (25–30 micras) que contienen un núcleo formado por el plaguicida; es–

te núcleo está rodeado por un polímero producido por policondensación. Se aplica sobre las plantas, las cápsulas que–

dan en la superficie de las hojas y el plaguicida se libera lentamente. Su preparación es compleja:

- disuelvo el plaguicida en un dvte. inmiscible con agua.
- disperso, se forman gotitas en el agua.
- añado reactivos que sobre la superficie de la gota reaccionan y la recubren.
- después de que se forme el polímero el líquido se filtra y sobre el filtro quedan las cápsulas.

Las cápsulas pueden tener una riqueza muy alta de plaguicida.

Sea cual sea la formulación para la aplicación líquida, siempre tendremos: formulación + agua caldo

El caldo tiene riqueza de plaguicida variable, y se aplica sobre suelo/planta con maquinaria más o menos compleja, des–

de mochilas para sulfatar hasta métodos más sofisticados. A la aplicación del caldo muchas veces se la llama *fumiga– ción*, pero el término correcto es rociado, ya que fumar es aplicar humo. Este rociado es variable, la cantidad de líquido es muy variable: varía desde 1000 L/Ha a 1 L/Ha. Por eso existen distintos tipos de rociado para los cuales se utilizan

distintos diferente maquinaria e incluso formulaciones diferentes. Los 5 tipos de rociado son:

- Rociado de alto volumen > 900 L/Ha
- Rociado de volumen medio 350–900 L/Ha
- Rociado de bajo volumen 150–350 L/Ha
- Rociado de muy bajo volumen 10–150 L /Ha
- Rociado de ultra bajo volumen 1–10 L/Ha

Para este último caso hay formulaciones especiales: se aplica la formulación directamente con máquinas especiales sin dilución en el campo. Estas formulaciones contienen 40% de materia activa disuelta en un disolvente orgánico y esto se aplica directamente sobre las plantas. Para que estas aplicaciones sean eficaces el disolvente no debe generar problemas de toxicidad en la planta y ser muy poco volátiles para que no se

evapore cuando salga de la boquilla de la máquina. Esta formulación se ha desarrollado pensando en que sean útiles en regiones de clima semiárido, para no usar nada de agua. Pero tiene problemas: necesita maquinaria especial (cara) y se han de aplicar a Temperatura ambiente baja, para que no se evaporen.

Formulaciones para quimigación: son formulaciones que permiten aplicar el plaguicida con el agua de riego. Las hay de dos tipos:

– quimigación por aspersión.

– quimigación por goteo. (se usa en sistemas de riego por goteo).

En ambas se usa el sistema de riego para añadir agua más plaguicida. Se usan en cultivos herbáceos extensivos, como cereales, leguminosas y plantas industriales. En la quimigación por aspersión puedo aplicar plaguicidas sistémicos, de contacto y cuasisistémicos; mientras que si la aplicación es por goteo, puedo controlar las plagas del suelo y las que afecten a la parte aérea de la planta siempre y cuando el plaguicida sea sistémico.

Precauciones: el diámetro de las gotas de líquido emulsionado en el agua o de las partículas sólidas dispersas en el agua siempre debe ser menor al diámetro de los orificios de las boquillas de los aspersores o goteros, si no el sistema se bloquea. Teóricamente se podría simultáneamente aplicar agua+ fertilizante+ plaguicida en el sistema de aspersión o goteo, pero antes hay que estudiar su compatibilidad.

Sustancias suplementarias para aplicaciones en forma líquida

Son sustancias que se incluyen en las aplicaciones con el objetivo de facilitar la aplicación o de facilitar la acción del plaguicida. En las formulaciones para aplicación en forma líquida aparecen en proporciones importantes y hay muchos tipos:

Surfactantes Adherentes Humectantes

Sinergistas Activadores Tamponadores de pH Quelantes

Surfactantes o tensoactivos

Son moléculas capaces de colocarse en una interfase agua-líquido o líquido sólido, de forma que permiten estabilizar una emulsión o estabilizar una dispersión, respectivamente. Son pues moléculas orgánicas capaces de situarse en una interfase de dos líquidos inmiscibles entre sí (agua/disolvente graso es lo más común), aunque también son capaces de situarse en una interfase sólido/líquido (mineral/agua).

Estas moléculas se caracterizan porque se disponen de forma que introducen una parte en cada fase. Tienen dos partes,

una polar y otra apolar. Esta propiedad la tienen muchas moléculas orgánicas y permite que se forme una emulsión es–

table en agua o una dispersión coloidal estable. Los surfactantes tienen la propiedad de rebajar la tensión superficial del agua; por eso a veces se les llama emulsificantes (si estabilizan una emulsión)

dispersantes (si estabilizan una emulsión) y

agentes mojantes (si se pretende disminuir la tensión superficial del agua).

Todas las aplicaciones de plaguicidas en forma líquida llevan algún surfactante. Hay tres tipos de surfactantes:

1. aniónicos

Son moléculas con un grupo polar en el extremo ($-\text{COOH}$, etc), el resto de la molécula es una cadena hidrocarbonada larga. Constan pues de una cadena alifática más o menos larga y en uno de sus extremos tiene una carga negativa.

Se conocen desde la antigüedad: *jabones* son sales sódicas y potásicas de ácidos grasos. En ellos al anión se le llama ION ANFIFÁTICO y al catión GEGENIÓN. Además de jabones, también existen *alcoholes sulfatados* (sales de Na o K de alcoholes sulfatados) y los *hidrocarburos sulfonados*.

Los surfactantes aniónicos son muy fáciles de sintetizar pero tienen un inconveniente: pierden sus propiedades surfactantes si en el medio hay alta concentración de cationes divalentes, como Ca y Mg. En ese caso se forman sales de Ca y Mg insolubles y no se produce espuma. También ocurre lo mismo con los alcoholes sulfatados.

2. catiónicos

Los surfactantes catiónicos se formularon para que no se inactivasen en aguas duras. Aquí el ión anfifático es un catión y el gegenión es un anión (X^-). El ión anfifático es una molécula hidrocarbonada larga en cuyo extremo hay un grupo funcional con carga positiva. Hay dos tipos de surfactantes catiónicos:

– sales de amonio cuaternario: la q^+ se compensa con un anión, generalmente bromuro.

– sales de alquilpiridilio: son sales derivadas de la piridina. Son moléculas caras pero que sí se pueden usar en aguas duras; no pierden su capacidad surfactante en presencia de altas concentraciones de Ca y Mg.

Pero en la práctica NO se pueden usar conjuntamente surfactantes aniónicos y catiónicos, ya que si se emplean juntos reaccionan unos con otros y se pierden las propiedades surfactantes al formarse un precipitado.

3. Surfactantes no iónicos

Son moléculas en las que no existen cargas, pero en la molécula existen zonas polares y apolares.

Son moléculas derivadas del óxido de polietileno: $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$. Su fórmula general es: $\text{R}-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{H}$; tienen alternativamente zonas polares y apolares, de modo que se reparten en una interfase: los átomos de O quedan en la fase acuosa y los etilenos en la fase lipídica.

No pierden sus propiedades surfactantes en aguas duras ni tampoco cuando en el medio existan otros tipos de surfactantes (aniónicos o catiónicos); es decir, su poder surfactante es independiente de las características del medio acuoso. Además su estructura tridimensional les permite tener mayor poder tensoactivo puesto que tiene mayor número

de grupos funcionales por volumen que los anteriores.

Se suelen usar mezclados con los surfactantes catiónicos para mejorar las propiedades de éstos. Dependiendo de las fases que se quiera emulsionar las proporciones de uno u otro variarán. Ejemplo de s.n.i.: fenolatos de polioxietileno.

Agentes adherentes

Se usan para que el plaguicida quede adherido a las hojas y no se pierda por efecto del aire, lluvia..Se suelen usar bastante en polvos para espolvoreo y poco en las formulaciones líquidas. Se usan harinas, aceites, gomas, resinas, gelati-

na, caseína.

Humectantes

Son moléculas que permiten prolongar el tiempo que media entre la aplicación del caldo y la evaporación del agua. Ra

lentizan la evaporación del agua que acompaña al plaguicida, favoreciendo la introducción del plaguicida en la hoja puesto que aumenta el tiempo que transcurre desde la aplicación del plaguicida hasta que el agua se evapora.

.Ej: propilenglicol, ya que eleva el punto de congelación del agua, anticongelantes de automóviles...

Sinergistas

Como tales se entiende cualquier molécula presente en la formulación del plaguicida que es capaz de actuar a nivel bioquímico del organismo diana facilitando el efecto del plaguicida. Inactivan sistemas enzimáticos que podrían degradar el plaguicida. Ej: butóxido de piperonilo.

Activadores

Son moléculas que modifican las características físicas del líquido rociado para así facilitar el acceso del plaguicida a la planta. Ej: disulfatos, capaces de modificar el grado de ionización de plaguicidas que sean ácidos débiles, evitando su ionización y permitiendo así su paso a través de la cutícula.

Tamponadores de pH

Permiten regular el pH del caldo para evitar que se descomponga la materia activa. Evitan la descomposición de la materia activa o las posibles quemaduras que pueda causar a la planta.

Agentes quelantes

Su objeto es secuestrar iones polivalentes que haya en el caldo que pudieran inactivar la materia activa. Ej: AEDT.

Formulaciones para aplicación en forma de vapor

Son una serie de productos que al aplicarlos permiten que el plaguicida en fase gaseosa se distribuya en un sistema que constituya una fase gaseosa continua. Esto tiene una ventaja, ya que así el plaguicida puede alcanzar cualquier punto de ese espacio. El inconveniente es que ese espacio debe ser cerrado; si conseguimos impedir el paso de gases del suelo a la atmósfera se podría entonces aplicar el plaguicida en fase gaseosa al suelo: esto se hace mediante el sellado del suelo, usando lonas o mediante riego; si regamos saturamos la parte superior de agua, y esto actúa como una barrera de difusión de gases desde el suelo a la atmósfera. Hacer esto es factible y en la práctica sí se realiza.

Conclusión: las formulaciones para aplicación en fase de vapor sólo pueden usarse en espacios cerrados y en casos excepcionales sobre suelos si son sellados previamente (con plásticos o agua).

Generalmente, a las aplicaciones en forma de vapor se las llama *fumigación*. Para que un plaguicida se aplique por fumigación éste debe ser a T ambiente un líquido (muy volátil) o un gas. Hay cuatro formulaciones para aplicación en forma de vapor:

1. Fumigantes 3. Termosublimables

2. Tiras impregnadas 4. Aerosoles

1. Fumigantes

Son plaguicidas que a T ambiente son gases o líquidos con baja presión de vapor (o alta P_{vapor}). Son productos muy poco específicos que pueden controlar insectos y hongos. Se usan para tratamientos en locales cerrados de almacenamiento o transporte, y como tratamientos de desinfección de suelos. Estos fumigantes se formulan de dos formas:

– en envases a presión.

– gránulos. se aplica el gránulo al suelo y después se sella la superficie del suelo con agua, que al ocupar los poros del gránulo evita el escape del gas. Están en estudio para prohibirlos debido a que dañan la capa de ozono. Como gas se usa dicloropropano y dicloropropeno.

A los fumigantes se añade una sustancia suplementaria llamada avisador: es una molécula que permite que las persona detecten que se ha realizado una aplicación en un determinado lugar. Se usan moléculas coloreadas o que provoquen irritación en las mucosas.

2. Tiras impregnadas

Son tiras de papel o plástico que se impregnan con un plaguicida que lentamente se evapora. Se usa en locales cerrados

3. Termosublimables

Son formulaciones que en contacto con el calor permiten que un plaguicida que sea sólido/líquido a T ambiente pase a forma gaseosa. Se usa en invernaderos. Los hay:

– termosublimables con soporte combustible: se venden en forma de cajas en cuyo interior hay plaguicida mezclado con un soporte combustible. El soporte combustible se hace arder con una mecha y esto permite que el plaguicida pase a estado de vapor, siempre y cuando no se carbonice.

– termosublimables sin soporte combustible: se venden como pastillas que colocadas en las tuberías de calefacción de los invernaderos por acción del calor el plaguicida pasa a la atmósfera lentamente.

En ambos casos el empleo de termosublimables supone que en un cierto tiempo (24–48h) no se pueda entrar en el invernadero.

nadero.

4. Aerosoles

Son formulaciones compuestas por plaguicida líquido envasado a presión + líquido autopropelente o aire a presión. Son los más conocidos, se venden en recipientes metálicos con válvula (cap). Los aerosoles no se usan apenas en agricultura sino como uso doméstico.

TEMA 5 . MECANISMOS DE ACCIÓN DE LOS HERBICIDAS

Aspectos generales.Alteración de la fotosíntesis.Alteración del crecimiento vegetal.Alteración de la organización estructural de los vegetales.

Aspectos generales

Metabolismo:conjunto de reacciones que puede sufrir esa molécula como consecuencia de la actuación de sistemas enzimáticos inespecíficos propios del mecanismo de defensa de ese ser vivo.

Todos los seres vivos poseen mecanismos que les permiten defenderse de las moléculas extrañas o de organismos que penetren en él.Los mecanismos de defensa de un ser vivo ante un plaguicida son una serie de sistemas enzimáticos inespecíficos capaces de hidrolizar,oxidar o reducir la molécula de plaguicida,o bien son capaces de combinarse con el plaguicida o con los productos de su hidrólisis,oxidación o reducción con metabolitos propios del organismo.Así se forman moléculas de mayor tamaño pero solubles en agua y por tanto fácilmente excretables.

De forma general,las reacciones de degradación se llaman *reacciones metabólicas primarias*,mientras que aquellas en las que el plaguicida o subproductos de su oxidación,hidrólisis o reducción se combina con un metabolito propio del organismo se denominan *reacciones de conjugación*.Esto es aplicable a cualquier molécula extraña que penetre en un organismo,sea o no plaguicida.Como molécula extraña se entiende toda aquella molécula que no es necesaria para que el organismo crezca y se reproduzca de forma natural.

Para que un fármaco sea eficaz no debe ser alterado por los mecanismos de defensa inespecíficos del organismo;todos

los plaguicidas orgánicos sufren reacciones metabólicas de algún tipo.Cuanto más fácilmente el plaguicida se degrade,

menor será la probabilidad de que genere problemas medioambientales.

Reacciones de hidrólisis

Son catalizadas por enzimas hidrolíticas o hidrolasas.Hay dos tipos:

Hidrolasas de membrana.

Hidrolasas citoplasmáticas.Ambas son capaces de hidrolizar enlaces éster,amida,fosfato y carbamato.Es decir, hidrolizan

moléculas que tengan en su estructura grupos:

ÉSTER CARBAMATO

AMIDA FOSFATO

Así,hay tres clases de hidrolasas:

a)Fosfatasas,si hidrolizan fosfatos.

b)carboxilhidrolasas,si hidrolizan ésteres.

c)carboxilamidasa,si hidrolizan amidas y carbamatos.

La mayor parte de las hidrolasas con actividad fosfatasa tienen actividad carboxilhidrolasa y carboxilamidasa,y lo mismo ocurre con las demás.Cualquier hidrolasa pues hidroliza ésteres,amidas,carbamatos y fosfatos.

Productos de reacción

Ésteres -----hidrolasa----- ácido + alcohol

Amida -----hidrolasa----- ácido + amina

Carbamato --hidrolasa----- ácido carbámico + amina

Fosfato -----hidrolasa-----producto diferente según el grado de hidrólisis.

Otro tipo de reacción que hacen las hidrolasas son sobre grupos epóxido.

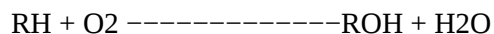
Epóxidos -----epoxihidrolasas----- diol

Las epoxihidrolasas son hidrolasas muy específicas.

Reacciones de oxidación

Siempre conducen a la formación de productos más ricos en oxígeno que la molécula de partida y por tanto más oxi-

dados,más polares y más solubles.Estas reacciones son catalizadas por unas enzimas llamadas oxidasas de función mixta o monooxigenasas microsomales;son enzimas que están ligadas al retículo endoplasmático.Típicamente,las oxigenasas catalizan esta reacción:



Son pues capaces de insertar un átomo de oxígeno procedente de una molécula de O₂ en un sustrato adecuado;en la práctica veremos que el oxígeno se puede insertar entre: C-H S-H N-H

Las enzimas oxidasas se encuentran en todos los seres vivos;en animales superiores se encuentran en las células hepáticas.Estas enzimas para actuar necesitan la intervención de un donador de protones (el NADPH) y la actuación de una hemoproteína (el citocromo P450)ver fotocopia.Cuando el citocromo tiene hierro como Fe²⁺este puede asociarse con una molécula de O₂.Este proceso tiene mucha importancia en el metabolismo de sustancias extrañas a la célula.

El citocromo P450 es una molécula que simultáneamente funciona como un citocromo mitocondrial y como la hemoglobina.En los citocromos mitocondriales hay un átomo de Fe que pasa de Fe²⁺ a Fe³⁺;en la Hb el Fe ferroso puede combinarse con una molécula de O₂;en el caso del P450 estas dos circunstancias se dan simultáneamente.

La forma oxidada del P450 forma un complejo(XH)con el sustrato;gracias a la flavoproteína(NADPH-citocromo P450 oxido-reductasa) reducida el citocromo P450 eoxidado y unido al sustrato se reduce.Al reducirse el Fe²⁺ se combina con una molécula de oxígeno.

Automáticamente un átomo de O se inserta al sustrato y el otro átomo de O se une al H⁺ y se forma agua.

Los sustratos para la oxigenasa pueden ser:

a) restos alquilo hidroxilación alifática.

b) anillos aromáticos hidroxilación aromática.

c) metoxilos O-desalquilación. Se produce una hidroxilación y desalquilación, en dos pasos.

d) aminas secundarias N-desalquilación. Se produce una hidroxilación y desalquilación, en dos pasos.

e) alquenos epoxidación. El epóxido puede sufrir hidrólisis mediante una epoxidohidrolasa y pasar a diol.

f) tio sulfatos desulfuración oxidativa. Esta reacción es muy importante porque gracias a ella los tiofosfatos se convierten en ortofosfatos que son tóxicos y sí tienen actividad biológica, a diferencia de los tiofosfatos.

g) tioéteres formación de sulfóxidos y sulfonas. Sólo se dan en moléculas que posean grupos TIOETER. En este caso

el producto es más tóxico que la molécula de partida y en ocasiones se usa esta propiedad para aumentar la eficacia del plaguicida.

h) aminas terciarias formación de óxidos de aminas.

Estas reacciones se dan en todos los seres vivos en mayor o menor medida, al igual que las de hidrólisis.

A veces en las formulaciones de plaguicidas se incluyen sustancias suplementarias capaces de inhibir las monooxigenasas microsomales. Estas sustancias que actúan sinérgicamente son metileno-dioxifenoles como el butóxido de piperilo y sesamex. Cantidades muy pequeñas de sinergistas pueden aumentar mucho la efectividad del plaguicida puesto que inactivan sistemas enzimáticos.

Reacciones de conjugación

Son consideradas como reacciones secundarias. En ellas un plaguicida o el producto de su hidrólisis/oxidación se combina con un metabolito propio del organismo, y se forma un producto denominado conjugado cuya polaridad y solubilidad es mayor que la molécula de partida. Estas reacciones son enzimáticas y los metabolitos que intervienen son muy diversos:

-glutathione.

-ácido glucurónico.

-glucosa.

-sulfatos

1. reacciones de conjugación con el glutathione

Glutation es un tripéptido con tres restos: glicina, cisteína y ácido glutámico. En consecuencia tiene un grupo funcional tiol ($-SH$ de la cisteína), el cual se conjuga con el plaguicida o con productos de su hidrólisis, reducción u oxidación. Las enzimas que intervienen son las glutatión-S-transferasas (GSH). Hay 3 tipos, cada una cataliza reacciones de conjugación con determinados sustratos:

a) glutatión-S-epóxido-transferasa ver fotocopia

b) glutatión-S-aril-transferasa

c) glutatión-S-alkil-transferasa

a) actúan sobre epóxidos; son capaces de romper el anillo de un epóxido; se forma una molécula grande pero muy soluble en agua. Se da sobre epóxidos de cadenas lineales o anillos epóxido cuyos dos átomos de C formen parte de anillos como naftaleno o fenantreno, pero NO sobre anillos bencénicos.

b) aquí el glutatión se conjuga con el anillo aromático de un sustrato:

Se obtiene una molécula más polar y soluble que la de partida. Es importante para degradar anillos aromáticos homocíclicos o heterocíclicos. Produce deshalogenación en anillos aromáticos.

c) aquí el glutatión se combina con una cadena alifática (con un átomo de C más), es decir, con un resto alquil de la molécula exógena. Se produce desmetilación. Es una reacción importante ya que todos los insecticidas organofosforados y metilados cuando pierden un metilo pierden su actividad (salvo en los dietilfosfatos). Esta reacción también la pueden hacer las monooxigenasas.

2. reacciones de conjugación con el ácido glucurónico: glucuronidación

En ellas un plaguicida o producto de su hidrólisis/oxidación se conjuga con el ácido glucurónico, y se forma un conjugado (glucuronósido). En estas reacciones el ácido glucurónico no participa como ácido glucurónico libre, sino en forma activa (UDPGA). La reacción la cataliza la UDPGA transferasa, y se libera UDP. Para que estas reacciones se den deben tener grupo funcional

a) hidroxilo reacciones de O-glucuronidación.

b) amino reacciones de N-glucuronidación.

c) Tiol reacciones de S-glucuronidación.

Las reacciones de glucuronidación se dan en animales superiores y la reacción general es:

$RH + \text{ác. glucurónico} \rightarrow R\text{-glucuronil.}$

Este tipo de reacciones son las segundas más importantes tras la conjugación con glutatión en animales superiores.

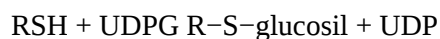
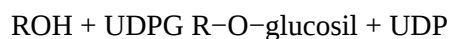
3. reacciones de glucosidación

- O-glucosidación.
- N-glucosidación.
- S-glucosidación.

Según el sustrato tenga un grupo funcional hidroxilo, amino o tiol, respectivamente.

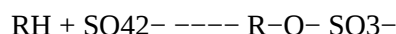
Las reacciones de glucosidación se dan en plantas e insectos y siempre el producto obtenido es más soluble

y polar que el sustrato. Se necesita la glucosa activada, en forma de UDPG. Las enzimas que intervienen son las glucosil- transferasas:



4. reacciones de sulfatación

Son reacciones que se dan en plantas en las cuales el plaguicida se transforma en el bisulfato correspondiente con ayuda de sulfotransferasas:



Se produce en muchos invertebrados y anfibios y para que la reacción tenga lugar es preciso que el sulfato se halle activado en forma de PAPS.

TEMA 5 . MECANISMOS DE ACCIÓN DE LOS HERBICIDAS

Aspectos generales: tipos. Alteración de la fotosíntesis. Alteración del crecimiento vegetal. Alteración de la organización estructural de los vegetales.

Tipos de herbicidas

Existen cuatro tipos de herbicidas:

1. los que actúan sobre la fotosíntesis.
2. los que actúan sobre la biosíntesis de metabolitos distintos a carbohidratos.
3. los que actúan sobre el crecimiento vegetal
4. los que tienen otros mecanismos de acción.

Una característica general de los herbicidas es que actúan sobre procesos fisiológicos de los vegetales, siendo su toxicidad sobre animales muy baja (pero también hay excepciones).

1. LOS QUE ACTÚAN SOBRE LA FOTOSÍNTESIS.

Se subdivide en tres grupos (a, b, c y d) siendo los tres primeros los que actúan sobre la fase luminosa de la fotosíntesis.

Su uso supone un tercio del conjunto de plaguicidas usados en agricultura; además no sólo se usan en agricultura, sino también para limpiar terrenos, vías de ferrocarril, zonas industriales, almacenes... Los más usados son los tipo a).

a) herbicidas que inhiben la transferencia de e⁻ del PSII a la cadena de tte de e⁻.

En la fotocopia, son los que actúan en A; inhiben pues la fotosíntesis. A este tipo de herbicidas corresponden: ureas, uracilos y triazinas.

Este tipo de herbicidas son echados al suelo, absorbidos por las raíces, se transportan vía xilema a la parte aérea, llegan a los cloroplastos de las hojas y allí inhiben la fase luminosa. Cualquier planta puede ser afectada por este tipo de herbicidas.

Ureas! son más o menos solubles en agua dependiendo de los sustituyentes del anillo aromático.

Uracilos! derivan del uracilo, tienen anillo heterocíclico con grupos carbonilo y distintos sustituyentes. No afectan a la síntesis de ácidos nucleicos, pese a ser uracilos.

Triazinas! moléculas con un anillo aromático heterocíclico con tres átomos de N. En el anillo puede haber Cl (azinas)

o restos metilol (etirinas). Las triazinas son muy usadas en el cultivo de maíz: el 5% de las aplicaciones de herbicidas se realizan con triazinas, ya que en el maíz hay una molécula llamada *glicósido de benzoxazinona* que cataliza la deshalo-

genación de las triazinas; además en el maíz hay enzimas *glutathione-S-transferasa* que deshalogenan las azinas del grupo de las triazinas. También son resistentes el sorgo y la caña de azúcar. La resistencia del maíz a las azinas ha dado lugar a descubrir los genes implicados en esa resistencia para transferirlos a otras especies vegetales.

b) herbicidas que desacoplan la cadena de transporte de electrones

Actúan en B. Son capaces de capturar los electrones que vienen del PSI que intervienen en la reducción del NADP. Im-

den pues que se reduzca la forma oxidada del NADP. Estos e⁻ capturados transforman moléculas de O₂ en radicales libres superóxidos, oxidantes muy potentes que oxidan los lípidos insaturados de las membranas de los cloroplastos

se pierde la estructura de la membrana y el cloroplasto deja de funcionar. Las reacciones de los superóxidos en animal-

les están relacionadas con los procesos de envejecimiento. A este grupo de herbicidas pertenecen los

bipiridilos! moléculas con una carga permanente positiva en un átomo de N (paraquat y diquat). Estas moléculas se formulan como bromuros y cloruros, son muy solubles y muy fácilmente absorbibles por las raíces. La planta muere si se añade este herbicida. En la práctica se deben añadir vía foliar y no edáfica, ya que al tener q⁺ se absorben irreversiblemente sobre los coloides del suelo, mucho más que cualquier catión metálico. Allí se quedan de forma indefinida

c) herbicidas que impiden la formación de ATP

A este grupo pertenecen las

Acilanilidas hidroxibenzonitrilos dinitrofenoles piridazinas N-fenilcarbamatos. Se aplican de forma diferente. De todos ellos los más importantes son los dinitrofenoles! son moléculas con anillo aromático

hidro-

xilado y con dos grupos nitro. Estas moléculas no sólo desacoplan la fosforilación oxidativa de la cadena de transporte fotosintético, sino que también lo hacen en el mitocondrial. Por tanto, pueden presentar una toxicidad importante para animales. De aquí que algunos se puedan usar como herbicidas y fungicidas.

d) los que alteran la biosíntesis de carotenoides

Actúan en algún punto de la síntesis de licopeno. El más importante es el amino triazol.

2. LOS QUE ALTERAN LA BIOSÍNTESIS DE METABOLITOS DISTINTOS A LOS CARBOHIDRATOS

Tres tipos:

a) los que alteran la biosíntesis de aa aromáticos.

b) los que alteran la biosíntesis del aa glutamina.

a) La síntesis de aa aromáticos es imprescindible, ya que el trp y el phe son precursores de la lignina y de los compuestos aromáticos de la planta. Además, estos aa luego forman parte de proteínas. El herbicida capaz de inhibir la síntesis de aa aromáticos es el *glifosato*: es una molécula organofosforada, capaz de inhibir la actividad de la enzima EPSP sintetasa. De modo que cualquier planta en la que penetre glifosato deja de sintetizar aa aromáticos y muere. El glifosato en animales puede ser degradado; en el suelo puede ser inactivado, luego es medioambientalmente muy bueno. Se conocen

plantas resistentes al glifosato, las cuales por manipulación genética se han transferido sus genes a otras. Caso del tabaco, soja y sorgo. Se estima que más de la mitad de la soja producida en EEUU es manipulada genéticamente. Hay una molécula muy similar al glifosato, son los glufosinatos. Es otro tipo de organofosforados que altera la síntesis de glutamina.

c) los que inhiben la síntesis de lípidos: a este grupo pertenecen los *tiocarbamatos*: inhiben la conversión de ácidos grasos de cadena corta en AG de cadena larga. Como consecuencia, frenan el crecimiento del vegetal. Estas moléculas se pueden usar en tratamientos al suelo para semillas que estén germinando; con facilidad los tiocarbamatos se degradan

por enzimas y apenas se absorben en el suelo, es decir, se disipan después de su aplicación.

3. HERBICIDAS QUE ALTERAN EL CRECIMIENTO VEGETAL

Alteran la elongación y la división celular. Cuando se incorporan a una planta dan lugar a un crecimiento anormal del vegetal, como consecuencia origina deformaciones que originan falta de funcionalidad y la muerte de la planta.

a) herbicidas que alteran la elongación celular

En las células meristemáticas sucede la elongación celular, por acción de las auxinas. Éstas a alta concentración tienen efectos herbicidas, originan elongación celular desmesurada con malformaciones en los ápices y la muerte del vegetal.

Esto se debe a que las auxinas sintéticas son capaces de unirse a un receptor meristemático, pero una vez enlazada no se puede ser degradada por la AIA oxidasa. Esto provoca crecimiento desmesurado y el ápice se deforma. A este grupo de herbicidas pertenecen:

ácidos ariloxialcanoicos !son moléculas con un anillo bencénico con un grupo hidroxilo enlazado a una cadena lateral de número par de átomos de C en cuyo extremo hay un COOH.Hay dos tipos:

ácidos fenoxiacético

ácidos fenoxibutíricos:cadena lateral es de 4 átomos de C.En ambos el anillo bencénico tiene cloro.No se usan demasiado ya que en su síntesis se liberan dioxinas.

ácidos benzoicos !son derivados halogenados del ácido benzoico.Están constituidos por anillo aromático con COOH sustituido con Cloro.Su actividad es similar a la de los ácidos fenoxiacéticos y fenoxibutíricos.Son herbicidas foliares de contacto:actúan en el punto en que caen,no sufren traslocación en la planta.Esto permite que se puedan controlar muchas malas hierbas dicotiledóneas.Esto se debe a que en muchas dicotiledóneas el ápice de crecimiento está al descubierto y no protegido por algunas hojas;en monocotiledóneas el ápice de crecimiento está rodeado de hojas;al aplicar estos productos sobre cultivos de monoc.y malas hierbas dicot. El herbicida moja el ápice de la dicot. Pero no el de las monoc.(al estar protegido por hojas),así las monoc resisten el tratamiento y las dicot.mueren.Existe pues *selectividad morfológica* del herbicida,ya que afecta a unas plantas dependiendo de la forma de la planta y no del tipo.Esto sólo

lo ocurre en los herbicidas de contacto;un herbicida que presente traslocación vía xilema o floema no puede tener este tipo de selectividad.

b)herbicidas que inhiben la síntesis de giberelinas

Las giberelinas son fitohormonas responsables del crecimiento de la planta,ya que dan lugar a que los entrenudos tengan una determinada longitud.Si se inhibe la síntesis de giberelinas:

- la distancia entrenudos se acorta;esto da lugar a un achaparramiento de la planta y pérdida de funcionalidad.
- los pecíolos se acortan.
- aumenta el aparato radicular.Todo esto provoca que la planta pierda funcionalidad y muera.

El cloromequat(es una sal de amonio cuaternario) inhibe la síntesis de giberelinas.

c)herbicidas capaces de inhibir la división celular

Hay muchos tipos,los más importantes son los N-fenil carbamatos y la Hidrazida maleíca.

N-fenilcarbamatos !son moléculas cuya estructura básica es

derivan del ácido carbámico.Son usados en el suelo y tienen poca movilidad;alteran la división celular ya que impiden que se produzca la organización correcta de las proteínas que forman parte de los microtúbulos del huso acromático;esto origina células con núcleos gigantes sin funcionalidad.Estos plaguicidas afectan a células meristemáticas,los meristemos engrosan,no hay diferenciación celular,la planta deja de crecer y muere.

Hidrazida maleíca !es un isómero del uracilo.La h.maleica en la célula vegetal se incorpora al ARN en lugar del uracilo;como consecuencia ese ARN carece de funcionalidad y la célula deja de crecer al dejarse de sintetizar proteínas. La planta muere.Se usa como herbicida y como fitorregulador,ya que a determinada concentración hace que el crecimiento se ralentice pero sin que la planta muera.De ahí su uso en césped de campos de golf.

La h.maleica evita además la formación de tallos secundarios y la germinación de yemas en bulbos (como la patata).

4.HERBICIDAS CON OTROS MECANISMOS DE ACCIÓN

a)herbicidas que provocan la disrupción de la membrana celular

Son los llamados aceites minerales herbicidas.Son mezclas complejas de CH de cadena larga que provienen de la destilación fraccionada del petróleo+fracción seca de la hulla.Se originan restos de cadena larga de aspecto aceitoso.

Son sustancias con lípidos muy solubles:al aplicarlos sobre la planta originan que se disuelva la cutina ya que provocan su deshidratación ;y al penetrar en las células disuelven los lípidos de las membranas celulares,como consecuencia la planta muere.Se usan como herbicidas totales;también se usan como herbicidas selectivos en algunos cultivos(zanahoria,apio,perejil),ya que éstos cultivos resisten a estos aceites y sólo se van a eliminar las malas hierbas.

Fueron las primeras sustancias usadas como herbicidas.

TEMA 6 . MECANISMOS DE ACCIÓN DE LOS INSECTICIDAS

Aspectos generales.Alteración de los impulsos nerviosos.Alteración de la respiración.Alteración del crecimiento de los insectos y de su organización estructural.Alteración del comportamiento de los insectos.

Aspectos generales

Los insecticidas son plaguicidas que se usan para controlar plagas de insectos.Hay dos tipos de insecticidas:

1.insecticidas convencionales

2.insecticidas biorracionales.

Convencionales

Se dividen en dos tipos según los procesos fisiológicos sobre los que actúan:

a)capaces de alterar la transmisión de impulsos nerviosos;este proceso es general en todos los animales(insectos,ma-míferos,aves..)Como consecuencia estas moléculas pueden matar a un hombre o a un animal,sólo depende de la dosis aplicada.Si aceleran la transmisión del impulso,provocan músculos en tensión,se produce colapso al haber falta de O₂ para esos músculos y se produce infarto de miocardio;si disminuyen la transmisión del impulso nervioso el organismo se detiene.Al grupo de insecticidas convencionales pertenecen:

organofosforados piretroides carbamatos

b)los que alteran la respiración del organismo:bloquean enzimas o bien bloquean la cadena de transporte electrónico mitocondrial.No se usan.

c)los que forman complejos con metaloenzimas:cianuro,NaF...

b)los que bloquean la síntesis de quitina.

Biorracionales

Son insecticidas que alteran procesos fisiológicos propios del insecto como:

- mudas de larvas –crecimiento –apareamiento de insectos –puesta de huevos
- alteran la reproducción o la alimentación del insecto –la detección olfativa.

FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA NERVIOSO

El sistema nervioso capta estímulos del mundo exterior y los analiza y codifica en forma de impulsos para que le organismo pueda reaccionar ante tales estímulos que pueden ser debidos a la luz,sonidos,cambios de T,presión,excitaciones químicas(sustancias volátiles y no volátiles),etc.

Todos los animales están dotados de células receptoras nerviosas que se encargan de captar estos cambios físicos o químicos

estas células provocan un impulso que se propaga a centros de análisis y almacenamiento (cerebro en vertebrados;

ganglios en insectos)generadores de una respuesta en las células efectoras.Si observamos una neurona típica advertimos dos diferentes prolongaciones que nacen del cuerpo celular (*soma*)de nuestra neurona.Un conjunto de estas prolongaciones lo constituyen las *dendritas*,las cuales son muy numerosas y cortas,y una única prolongación mucho más larga,llamada *axón*,fibra o cilindro eje.En el soma está el núcleo y las mitocondrias de la neurona.Los impulsos nerviosos pasan o llegan por las dendritas y salen por el axón,de modo que las terminaciones del axón están en relación con las dendritas de células adyacentes.Las dendritas van a inervar diferentes órganos o estructuras recibiendo información

de las mismas.Dicha información va a ser remitida a través del axón a otras neuronas de distintas estructuras del sistema nervioso.

Puntos donde el herbicida puede alterar la transmisión:

–el axón

–en el punto donde la información pasa de una neurona a otra:el espacio entre la dendrita y el soma de otra neurona se llama *sinapsis* (también es el proceso de transmisión de información de una neurona a otra).Si ampliamos la zona de sinapsis,se observa que las células nerviosas no están unidas íntimamente,sino que entre ellas hay un espacio (espacio sináptico).Al final de la dendrita hay un cierto ensanchamiento(bulbo presináptico) en el cual existen gran cantidad de vesículas constituidas por una membrana igual a la plasmática;dichas vesículas contienen en su interior unas moléculas químicas (neurotransmisores),los cuales se liberan cuando al bulbo llega la información.Éstos llegan al cáliz post-sináptico,donde se degradan.Muchos insecticidas alteran la transmisión de impulsos nerviosos en la sinapsis,al ser capaces de alterar la recepción de los neurotransmisores o porque evitan que los neurotransmisores se degraden en el cáliz.

Transmisión del impulso nervioso

Cuando el axón está en reposo,la cara interna de la membrana tiene carga negativa neta en relación a la cara externa.(potencial del interior =-70mV).Esto se debe a que las concentraciones de Cl⁻,K⁺ y Na⁺son diferentes en el exterior y en el interior:la concentración de Na⁺ en el medio interno es diez veces menor a la concentración del Na⁺extracelular. La concentración de K⁺ intracelular es diez veces superior a la

concentración de K^+ extracelular. Por eso se dice que cuando está en reposo la membrana está polarizada.

Al producirse un impulso, la polaridad se invierte produciéndose una despolarización que se debe a cambios en las concentraciones de Cl^- , K^+ y Na^+ como consecuencia de que se produce un flujo muy rápido de iones Na^+ . Sin embargo

esta situación no se mantiene mucho tiempo, ya que la membrana tiende a polarizarse, de modo que la polarización va avanzando. El insecticida lo que hace es amplificar el impulso, obteniendo una serie de impulsos y no se recupera el estado de reposo, es decir, hemos transformado un impulso nervioso discreto en uno continuo. Esto provoca colapso.

Al llegar el impulso nervioso, entra Na^+ al interior, originando q^+ interna. Debido a esta diferencia de concentración, el

Na^+ fluirá al interior negativo de nuestro axón despolarizando la membrana en ese punto. La consecuencia de esta des-polarización puntual es inmediata, pues cuanto más Na^+ entre, dicha despolarización provocará en la membrana la aper-

tura, punto por punto de nuevos canales para el Na^+ con lo cual la despolarización aumenta y se traslada como una onda a lo largo del axón.

Pero inmediatamente a la despolarización puntual de la membrana esta provoca también la apertura de canales para el K^+ con lo cual, y gracias a la diferencia de concentración de K^+ (10 veces superior en el medio intracelular), fluirá hacia el exterior. Este flujo de K^+ hacia el medio externo inicia la repolarización punto por punto de la membrana pues implica una salida de cargas positivas.

Finalmente una proteína de membrana, una bomba Na/K restablecerá las concentraciones iniciales de K^+ y Na^+ a un lado y otro de la membrana, al remitir Na del interior y recoger K del exterior. El estado de despolarización dura muy poco.

Hay insecticidas capaces de alterar este transporte del Na y K a través de la membrana, bien sea a través de los poros o de las bombas Na/K . A este grupo pertenecen :

-DDT y análogos

-Piretroides sintéticos.

Sinapsis

La transmisión en la mayoría de los casos se produce por moléculas que son segregadas en el bulbo atravesando la sinapsis y llegando al cáliz. A estas moléculas se las denomina neurotransmisores. El neurotransmisor más importante es la acetil colina, que es una sal de amonio cuaternaria. También es importante el ácido aminobutírico (GABA). Además de éstos tenemos optopamina, dopamina, adrenalina y noradrenalina que son moléculas aromáticas. En relación a los plaguicidas, los más importantes son acetilcolina y GABA.

Los neurotransmisores se encuentran en unas vesículas del bulbo. Al llegar el impulso nervioso provoca que estas vesículas se desplacen a la membrana, soltando los neurotransmisores a la sinapsis y llegando al caliz donde unos complejos proteicos (receptores) reconocen al neurotransmisor y provocan un impulso eléctrico: esto lo hacen de la manera siguiente:

Indiquemos primero que en el medio interno la concentración de Ca^{2+} es muy baja e inferior a la que existe

extracelu-

larmente. Cuando el impulso nervioso alcanza el final del axón, en dicha zona va a provocar la apertura de canales para el Ca^{2+} que entrarán gracias a la diferencia de concentración al interior de la célula. Esta elevación de la concentración del Ca^{2+} en el interior provoca el que las vesículas se fusionen con la membrana plasmática, vertiendo su contenido al espacio sináptico. Los NT libres en el espacio sináptico se van a unir a la membrana postsináptica en unos puntos concretos, llamados receptores. Este acoplamiento va a provocar la apertura de canales de Na^{+} , lo cual iniciará con esta nueva entrada un impulso nervioso en la célula nerviosa vecina, siendo esta la forma mediante la cual el impulso nervioso se transmite de célula a célula.

. Los receptores más importantes para el control de plagas son el receptor nicotínico de la acetilcolina y el receptor del GABA (GABAR).

El receptor nicotínico de la acetilcolina tiene un enzima capaz de hidrolizar la acetilcolina, llamado colinesterasa.

INSECTICIDAS QUE ALTERAN LA TRANSMISIÓN DE IMPULSOS NERVIOSOS

Hay cuatro grupos de plaguicidas, atendiendo a como afectan a la transmisión nerviosa:

1- los que alteran los impulsos del axón, bloqueando los canales de Na.

2- los que alteran la actividad colinesterasa.

3- los que bloquean el receptor nicotínico de la acetilcolina.

4- los capaces de bloquear el GABAR.

El DDT y análogos y piretroides sobre 1.

Los organofosforados y carbamatos insecticidas sobre 2.

Los nicotinoides actúan sobre 3.

Los ciclodienos clorados y lindanos sobre 4.

1. DDT y piretroides: BLOQUEO DE LOS CANALES DE Na

El **DDT** y análogos no se sabe bien cómo actúan; quizá alteran los canales de Na y los mantienen abiertos, o quizá interaccionan con las ATPasas de las bombas Na/K; así hacen que entre continuamente Na^{+} , generando que la cara interna del axón quede cargada positivamente.

Piretroides sintéticos: se asocian a los canales de Na, prolongan su apertura y producen una entrada continua de Na, lo cual genera un impulso nervioso continuo.

ddt : historia de la molécula

El DDT se sintetizó en 1910, en principio sin utilidad alguna. Es el diclorodifeniltricloroetano (aunque este nombre no es correcto). Es una molécula muy lipófila, y muy insoluble en agua. En 1930 se descubre que tiene propiedades insecticidas; en 1943 debido a una epidemia de tifus se aplica a cultivos y exterminó al insecto que lo provocaba. Tuvo mucho éxito y su fama fue mundial: se esperaba que el DDT fuera capaz de eliminar

todos los insectos que propagaban enfermedades. Así a finales de los 40 comenzó a usarse de forma masiva en agricultura, uso doméstico, etc. A finales de los 50 se descubrió que pese a su eficacia y su baja toxicidad aguda podía tener graves efectos como consecuencia de su dispersión en el medio: esto se demostró en un lago, en el cual tras años de aplicar ddt se vio que morían los pájaros del lugar; en ellos las concentraciones de ddt eran de miles de ppm (g/kg), y también en el agua y la fauna del lugar. Se comprobó que se acumulaba en tejidos animales.

Piretroides: son muy insolubles en agua, pero al tener grupos funcionales C=C, éster, anillos de tres eslabones fácilmente rompibles por la luz, etc. son capaces de hidrolizarse y no se acumulan en tejidos animales. Por eso las piretrinas son los insecticidas más seguros que existen, ya que después de actuar se degradan muy rápidamente. Se usan para muchos fines, como insecticidas domésticos, lociones antipiojos... DDT (y análogos) y piretroides actúan sobre los canales de Na⁺ convirtiendo un impulso discreto en uno continuo, lo que provoca convulsiones en los músculos por la continua llegada

de impulsos, por lo que el músculo necesitará O₂ que a la larga provoca el colapso del sistema circulatorio.

2. organofosforados y carbamatos insecticidas: BLOQUEO DE LA ENZIMA COLINESTERASA

Bloquean la enzima colinesterasa (o acetilcolinesterasa -ACE-) que se encuentra en el cáliz postsináptico. Para que el impulso dure sólo un instante, es necesario que la acetilcolina se degrade inmediatamente, puesto que si no crearía un impulso continuo.

CH₃ O CH₃

CH₃-N-CH₂-CH₂-O-C-CH₃ -----desacetilación----> CH₃-N-CH₂-CH₂-O-C-CH₃ + CH₃-COOH

CH₃ CH₃ colina acético

Son los insecticidas que más se usan, e inhiben la ACE. La ACE es una enzima *capaz de hidrolizar* a la Acetilcolina, la cual segregada en el bulbo presináptico atraviesa el espacio sináptico y llega al cáliz postsináptico; allí alcanza una serie de proteínas que forman el *receptor* de la acetilcolina. Después de unirse, actúa la ACE hidrolizando la acetilcolina, liberándose al medio acetato + colina:

Acetilcolina -----ACE----- Acetato + Colina reacción "

AcCh AcOH ChH

Esto hace que el impulso nervioso cese; es decir, cuando se hidroliza la acetilcolina, deja de existir la unión Acetilcolina -receptor y como consecuencia el impulso no puede transmitirse de una neurona a otra.

Cómo sucede esto

La ACE tiene tres puntos de interés:

- parte aniónica hay un resto de ácido glutámico que en condiciones fisiológicas presenta una carga permanente negativa
- Restos de serina lugar donde se forma un enlace éster
- Resto histidina (zona con resto His)

La reacción " ocurre en varios pasos:

ChH=colina



<1> <2> <3>

paso <1>: la unión de acetilcolina al enzima se produce gracias a que la parte acética es atraída por el O del OH del resto serina y el N⁺ cuaternario por el resto negativo del glutámico. Así se forma el complejo enzima sustrato. Cuando esto sucede, hay un cambio conformacional en la ACE y ocurre la reacción <2>

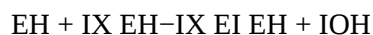
paso <2>: acetilación del resto de serina, expulsándose al medio colina. El enzima queda acetilado.

Paso <3>: la histidina provoca un cambio de conformación produciéndose la desacetilación de la enzima, y queda a disposición de combinarse con una nueva molécula de acetilcolina.

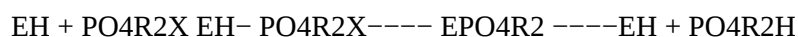
Esta reacción ocurre muy rápidamente. A 37°C una molécula de ACE es capaz de hidrolizar 300000 moléculas de acetilcolina por minuto.

Existen unos insecticidas capaces de bloquear la ACE, ya que actúan de dos formas sobre el ACE:

a). pueden bloquear el ACE por combinación con ella; este es el caso de insecticidas organofosforados y los carbamatos insecticidas



En los **organofosforados**, el P es atraído por la serina y el grupo saliente X es atraído por el ácido glutámico; como consecuencia, el enzima se puede fosforilar: (Cuando el enzima se fosforila, la hidrólisis es muy lenta.)



La reacción de desfosforilación es más lenta o no dependiendo de cómo sea R:

-R es dimetilP

-R es dietil P

Si R es dimetil fosfato se necesitan 80 minutos para que se desfosforile la mitad de la molécula.

Si R es dietil fosfato, hacen falta 480 minutos.

Es decir, la reacción de desacetilación es más rápida que la de desfosforilación. Si una molécula tiene bloqueados los dos OH del P por metilos (o etilos) e interacciona con la ACE, ésta es incapaz de desacetilarla, y como consecuencia se acumula la acetilcolina al no poderse hidrolizar. La acetilcolina se acumula en los receptores, y se produce un impulso nervioso continuo.

En condiciones normales 10 moléculas de ACE hidrolizan $3 \cdot 10^6$ moléculas de Acetilcolina por minuto, y en 80 minutos $240 \cdot 10^6$ moléculas, pero cuando están contaminadas (metilen-etilen-alquiladas) la actividad enzimática disminuye drásticamente con lo que los impulsos nerviosos se hacen continuos. Si los organofosforados están demetilados o desetilados éstos carecen de la capacidad de bloquear a la ACE.

Hay muchos tipos de organofosforados; en algunos casos son *Tionfosfatos*; éstos no se combinan con la

ACE, pero al ingresar en el organismo se oxidan al ortofosfato correspondiente y son activos.

O

Carbamatos: son moléculas que derivan del ácido carbámico $\text{HO}-\text{C}-\text{NH}_2$. A este grupo pertenecen:

– Aril–N–metil carbamatos

– N–metilcarbamatos de oximas

– Mono o Dimetilcarbamatos heterocíclicos

Estas moléculas también interaccionan con el ACE de la manera siguiente:

<1>: formación del complejo enzima–sustrato.

<2>: reacción de carbamitación, se libera la parte de la molécula con el resto arilo, heterociclo u oxima.

<3>: hidrólisis del enzima. Se obtiene como producto el Enzima EH + ácido carbámico.

Cuando se produce la carbamitación se tarda por término medio 30 minutos en que se descarbamile la mitad de las moléculas de enzima carbamitada, por lo que también son inhibidores muy potentes de la ACE.

Cuando los carbamatos pierden los restos alquilo pierden la actividad insecticida como agentes que bloquean la enzi–

Ma. Hay carbamatos mono y dimetilados, pero no sin ellos. Si se desmetilan, la carbamitación no es factible. Si se pierde el resto arilo, oxima o heterociclo, el insecticida no se va a fijar a la ACE.

b). moléculas que se combinan con la Acetilcolina, forman un complejo enzima sustrato tras lo cual sucede una fosforilación de la ACE

3. Insecticidas que bloquean el receptor nicotínico de la acetilcolina

Los receptores son proteínas de membrana que interaccionan con los NT. Hay una gran variedad de receptores, pero sólo veremos los que son afectados por insecticidas, como el receptor nicotínico. El receptor nicotínico puede interac–

cionar con la nicotina, que actúa como agente bloqueante e impide que el receptor pueda interaccionar con la acetilcolina. Ello se debe a que las moléculas de nicotina y acetilcolina tienen una característica común:

La distancia señalada es parecida. La nicotina se une al receptor, y como no puede ser hidrolizada por la ACE bloquea al receptor.

4: insecticidas que bloquean el receptor del GABA

Sobre el receptor del GABA actúa el *Lindano* y los *ciclodieno clorados*; éstos últimos están prohibidos al tener una vida media muy elevada–son muy contaminantes,– Los impulsos nerviosos al pasar de una neurona a otra están regulados por la liberación de GABA y acetilcolina, de tal forma que si el receptor del GABA está bloqueado el impulso nervioso no se modula con lo que se va amplificando, pasa de ser discreto a continuo. Como se va amplificando, se libe–

ra mayor cantidad de acetilcolina que en condiciones normales. El lindano y los ciclodieno clorados bloquean los canales de Cl^- del receptor GABA. En el caso del Lindano (isómero del hexaclorociclohexano), sólo se puede usar el isómero gamma, el cual es apolar y fácilmente deshalogenable.

INSECTICIDAS QUE ALTERAN LA RESPIRACIÓN

Bloquean la cadena de transporte electrónico mitocondrial. De ellos, los arsenicales están prohibidos, pero otros como la rotenona y los dinitrofenoles se usan.

INSECTICIDAS QUE BLOQUEAN LA BIOSÍNTESIS DE LA QUITINA

Benzoilfenilureas, inhiben la síntesis de quitina, con lo que alteran la muda de las larvas de insectos. Derivan del ácido benzoico y de la urea. Se consideran insecticidas biorracionales, aunque son insecticidas de síntesis.

Tema 7 mecanismos de acción de los fungicidas

Aspectos generales. Alteración de la respiración. Alteración del crecimiento y de la reproducción de los hongos.

Aspectos generales

Como fungicida se entiende como tal las moléculas que actúan sobre hongos patógenos que producen enfermedades criptogámicas. Los hongos son microorganismos con núcleo (son eucariotas), caracterizados por tener pared celular, ser incapaces de fotosintetizar y se reproducen por vía sexual o asexual; en ambas se forman esporas las cuales pueden permanecer en vida latente mucho tiempo. Las esporas resisten temperaturas extremas, sequía... Los hongos al no fotosintetizar necesitan obtener alimento a partir de materia orgánica muerta (hongos *saprofitos*) o viva (*parásitos*). Los que viven a expensas del vegetal pueden reducir considerablemente la producción agraria.

Hay un grupo de hongos parásitos muy importantes: micorrizas, los cuales asociados a las raíces de plantas leñosas ayudan a las plantas absorber ciertos nutrientes, como Cu, Zn y P. Los fungicidas se pueden aplicar al

Suelo: se usan para el control de hongos que parasitan órganos subterráneos y/o semillas en germinación.

Planta: se aplican para controlar enfermedades provocadas por hongos que afectan a tallos, hojas, flores y frutos. En este caso se distinguen dos tipos de fungicidas:

- a) de contacto son incapaces de penetrar en el interior del vegetal.
- b) sistémicos atraviesan la cutícula y alcanzan vía floema diferentes puntos del vegetal.

Tipos de hongos

No todos los hongos parasitan a la planta de la misma forma; hay dos tipos de hongos según el lugar donde crezcan:

Epifitos: hongos de crecimiento externo.

Endofitos: hongos de crecimiento interno.

Los **epifitos** crecen exclusivamente en la superficie del vegetal, dan lugar a que el órgano se recubra de una masa algodonosa blanca o gris. Esta masa es el *micelio* del hongo, el cual recubre la superficie de la

epidermis;también hay una pequeña parte del micelio que crece dentro de la planta para conseguir nutrientes .A este grupo de hongos perte-necen los OIDIOS.Los epifitos se controlan con fungicidas *de contacto* de aplicación foliar.El ataque de estos hongos es reconocido con facilidad y no se confunde otras plagas o enfermedades.

Los **endofitos** son los más numerosos;en ellos el micelio se desarrolla en el interior de tejidos vegetales,aunque hay casos en que aparentemente el micelio crece en el exterior para que las esporas se puedan dispersar.Los síntomas del ataque de endofitos son cambios de coloración,manchas,moteados y clorosis (a veces se confunden con deficiencias nutritivas) y podredumbre del tejido vegetal.Para controlar este tipo de hongos hacen falta fungicidas que penetren al interior de la planta(fungicidas *sistémicos*).

Para ambos tipos,las enfermedades causadas por hongos aparecen siempre de la misma manera:en la superficie del vegetal se deposita una espora,la cual bajo condiciones ambientales favorables(alta humedad y T templada) germina; luego el hongo penetra al interior del tejido (caso de ser endofito) o crece en superficie(epifito).

Los tratamientos para hongos pueden ser:

Preventivos:encaminados a evitar la germinación de las esporas. Se usan fungicidas de contacto.Previene la infección.

Curativos:si objetivo es destruir el micelio ya formado.Se usan fungicidas de contacto para epifitos y sistémicos para endofitos.

La incidencia de una ataque por hongos no es la misma todos los años;depende de las condiciones ambientales.Las infecciones suelen ser en primavera y otoño para cultivos a la intemperie,mientras que en cultivos protegidos suceden en todas las estaciones.Los fungicidas se usan mucho en los cultivos,ya que existen muchos tipos de hongos y también porque existe resistencia de hongos a un determinado fungicida.Si el fungicida tiene un punto de acción muy concreto, más fácilmente aparece la resistencia al fungicida.

Actuación de los fungicidas

Los fungicidas actúan sobre funciones vitales de los hongos;así,podemos clasificarlos en varios grupos:

- 1.fungicidas que actúan como tóxicos generales.
- 2.fungicidas que actúan sobre la respiración.
- 3.fungicidas que actúan sobre división celular,la síntesis de ácidos nucleicos y la biosíntesis de proteínas.
- 4.fungicidas que actúan sobre integridad de la pared celular.
- 5.fungicidas sin un mecanismo de acción definido.

1.fungicidas que actúan como tóxicos generales

Es el grupo más importante.A este grupo pertenecen:

- S –organometales –dialquiltiocarbamatos
- fungicidas a base de Cu –ftalamidas –etilen–bis–ditiocarbamatos

S

Se usa S elemental,,se aplica en polvo,como polvo humectable o como S coloidal.Este tipo de fungicida es eficaz para prevenir las enfermedades causadas por hongos de crecimiento externo,como los OIDIOS.Esto es porque el S sublima y como gas(S elemental) entra en las esporas,el cual en el citoplasma sustituye al oxígeno de las biomoléculas de la espora,provocando su muerte.El S se usa en fruticultura y sus dosis de aplicación son muy altas(kg/Ha).Como parte del S aplicado cae al suelo,estos tratamientos son también tratamientos fertilizantes.El S tiene reacción ácida,lo que origina a largo plazo una leve bajada de pH del suelo,lo que provoca variación de la flora microbiana del suelo.Los tratamientos con S se deben hacer en condiciones especiales para evitar pérdidas y para que el S no afecte a otras plantas.Por eso se aplican de noche o al amanecer.Se llevan usando desde el s.XIX

Fungicidas a base de Cu

Se descubrieron en Burdeos en 1880,cuando accidentalmente se comprobó que el CuSO_4 era capaz de controlar una enfermedad (mildiu)del viñedo,producida por un hongo de crecimiento interno. El resto de fungicidas se desarrollaron a partir de formulaciones de CuSO_4 . El CuSO_4 tiene una reacción ácida,puede quemar al vegetal;por eso se debe neutralizar con NaOH , Na_2CO_3 o NH_4OH .Se forma un líquido viscoso(caldo)adherible a la superficie de hojas y frutos

Hoy día sólo se usa el caldo bordelés.La acción del fungicida se debe al ión cúprico (Cu^{2+}),el cual penetra al interior de la espora y altera su metabolismo ya que sustituye a metales de metaloenzimas,dejándolas inactivas.El Cu^{2+} penetra porque es quelado por los aa y cetoácidos que segrega la espora;para facilitar esto,muchas veces se incluyen en la formulación una serie de moléculas,como ditiocarbamatos,dialquilditiocarbamatos y monometilditiocarbamatos (fotoc.)

Con las dosis de Cu añadidas sobre los hongos no se ven afectadas las plantas,aunque dosis mayores sí las afectarán.

Organomercuriales

Están prohibidos al ser fuente de contaminación por Hg muy importante.El Hg tiende a sustituir a otros metales en cofactores enzimáticos y metaloenzimas,con lo que el crecimiento de la célula se altera y muere.Se emplearon como tratamientos antifúngicos de semillas y en maderas.Se usaban mucho en países del norte de Europa y América,ya que allí se contruyen muchas casas de madera,de ahí su uso intensivo en países nórdicos.Por esto el mar báltico es de los más contaminados.

Ftalamidas

Derivan del ácido ftálico.Se usan mucho ya que son muy eficaces y su toxicidad para animales es bastante baja.Los LMR pues de ftalamidas en vegetales son muy altos.Todos ellos actúan como tóxicos generales ya que son capaces de reaccionar con grupos tiol de proteínas en las cisteínas hay restos $-\text{SH}$,los cuales forman puentes disulfuro.Las ftalamidas reaccionan con los grupos tiol de la manera siguiente:

Los dos restos tiol si provienen de proteínas distintas,se forma una molécula nueva de mayor tamaño e inactiva;si pro-

vienen de la misma proteína,origina un cambio en su estructura.

También se forma la ftalamida y el tiofósgeno,el cual puede reaccionar con nuevas moléculas proteicas o con grupos amino:

La ftalamida puede llegar a desnaturalizar 4 moléculas proteicas. De aquí que los hongos mueran.

Dialquilditiocarbamatos

Son moléculas con esta estructura:

Los más usados son los dimetilditiocarbamatos, los cuales en presencia de metales polivalentes como Fe^{2+} , Zn^{2+} forman un complejo en el que intervienen dos moléculas del dimetilditiocarbamato:

También pueden reaccionar entre sí dando piranos. Se usan mucho porque:

1. en presencia de Cu en el medio, lo complejan y facilitan la penetración del Cu en el hongo.
2. La molécula por sí misma tiene propiedades fungicidas: se debe a que los dialquilditiocarbamatos son capaces de inhibir el sistema enzimático piruvato-descarboxilasa, esencial en la respiración. Se degradan con facilidad y tienen toxicidad muy baja.

Etilen-bis-ditiocarbamatos

Derivan del ácido etilen-bis-ditiocarbámico.

Se formulan como: sal sódica (nabam)

Complejo con Zn (zineb)

Complejo con Mn (maneb)

O mezcla de complejos de Zn y Mn (mancozeb)

Actuación: al incorporarse a una célula generan diisotiocianato de etileno: $\text{CH}_2\text{-N=C=S}$

$\text{CH}_2\text{-N=C=S}$

el cual es capaz de reaccionar con los grupos tiol de proteínas desnaturalizándolas.

Monometilditiocarbamatos

S

Derivan del ácido monometil ditiocarbámico $\text{CH}_3\text{-NH-C-SH}$

Se usa la sal sódica (metam-Na), la cual también reacciona con grupos tiol de proteínas. El metam-Na es muy volátil, y sólo se usa en tratamientos para desinfectar suelos.

2. fungicidas que actúan sobre la respiración

Actúan a nivel de la cadena de transporte electrónico mitocondrial. Hay tres tipos de fungicidas:

- .- carboxamidas actúan en el complejo II.
- .- estrobilurinas actúan en el complejo III.

Son un grupo de moléculas desarrolladas recientemente. Se desarrollan a partir de fungicidas naturales producidos por ciertos hongos que viven sobre la madera. Estas moléculas tienen de particular que son el único fungicida que simultáneamente actúa sobre hongos de crecimiento externo (oidios) e interno (mildius). Esto es muy importante es hoy

agricultura y fruticultura, ya que pueden sustituir a tratamientos de S y de Cu para oidios y mildius; son moléculas caras.

.-dinitrofenoles desacoplan la fosforilación oxidativa. También se usan como herbicidas.

3. fungicidas que alteran la división celular y la síntesis de proteínas

a) Alteran la biosíntesis de tubulina.

Son moléculas que impiden el desarrollo de la división celular, ya que evitan la formación del huso acromático, el cual está formado por microtúbulos de α -tubulina y β -tubulina.

Actuación: los *imidazoles* se asocian a la tubulina cuando ésta se está sintetizando, con lo que el huso no se forma o no es funcional; los *fenilcarbamatos* alteran la biosíntesis de α -tubulina, con lo que ocurre lo mismo que antes.

Se usan más los bencimidazoles, ya que son muy selectivos, pero los hongos desarrollan resistencia ante ellos, con lo que se deben usar dosis mayores.

b) Alteran la biosíntesis de proteínas: *antibióticos*

Su uso no está restringido a cultivos hortícolas, ya que son productos caros. Actúan porque interaccionan con los ribosomas, evitando la síntesis de proteínas.

4. fungicidas que alteran la integridad de membranas y la pared celular

A este grupo pertenecen : los que alteran la biosíntesis de esteroides!

En todos los eucariotas la integridad de las membranas celulares es consecuencia de la presencia de esteroides: son moléculas derivadas del CPPHF. Tienen muchos sustituyentes y distintas isomerías. En animales, el esteroide más importante es el colesterol, del que debe existir una cantidad suficiente necesaria para que el organismo viva. El ergosterol

cumple la función de estabilizar la membrana celular y controlar su permeabilidad; en consecuencia los fungicidas deben ser capaces de alterar la biosíntesis del ergosterol y así hacer que se altere la membrana de los hongos, no puedan crecer y mueran. La mayor parte de los hongos biosintetizan ergosterol; el ergosterol se forma a partir del acetilCoA

: se han descubierto moléculas que alteran su ruta de biosíntesis en varios puntos. Cada paso lleva una enzima que cataliza el proceso, con lo que al inhibir a la enzima ya no se forma el ergosterol. Suelen actuar en las últimas etapas y son muy selectivos.

Se utilizan en agricultura y farmacología y los más importantes son los *triazoles*: es un heterociclo con 5 eslabones y 3 átomos de N, uno de los cuales se une a un C. Todo esto forma el grupo reactivo, el resto de la molécula sólo influye en la solubilidad en agua. Además de los imidazoles, a este grupo también pertenecen los *imidazoles*, *pirimidinas*, *complejas*, *piperazinas* y *morfolin*as.

los que alteran la membrana! *guanidinas*: tienen carácter surfactantes, son moléculas que se pueden repartir en una interfase agua-lípido y así consiguen generar una emulsión dando lugar a una alteración de la integridad de la membrana, ya que alteran la permeabilidad de las membranas y las hacen menos selectivas.

5. fungicidas con mecanismo de acción desconocido

dicarboximidas: tienen un anillo bencénico enlazado a un heterociclo de 5 eslabones con 1 ó 2 heteroátomos. Tienen mucha importancia en fruticultura, ya que controlan el crecimiento de un hongo endofito, el *Botrytis Cinerea* que genera la podredumbre gris en fresas. Este hongo generalmente causa daños a los cultivos, salvo una excepción de cierto cultivo de vid en la que produce la podredumbre noble que da lugar a vinos de alta calidad.

Tema 8: COMPORTAMIENTO DE PLAGUICIDAS EN EL SUELO

Aspectos generales. Adsorción por los coloides del suelo: mecanismos de adsorción y métodos de estudio. Movimiento en el suelo. Volatilización. Fotodescomposición. Transformaciones químicas y biológicas. Acción sobre la flora microbiana del suelo.

Aspectos generales

Al aplicar un plaguicida, éste puede quedar retenido en el suelo en mayor o menor medida, y sobre el suelo sufrirá una serie de procesos muy variados:

Adsorción: por los coloides del suelo (arcillas como sesquióxidos de Fe y Al y la MO). La adsorción está mediada por la solubilización del plaguicida en la fase líquida del suelo:

Plaguicida en solución Plaguicida adsorbido

A pesar de que muchos de los plaguicidas usados son poco solubles en agua éstos quedan muy retenidos en los coloides sobre todo en la MO. En general, cuanto más hidrófobo sea el plaguicida, más será adsorbido en los coloides de materia orgánica (basta un 1-2% de MO). Cuando un plaguicida se aplica vía edáfica se pretende acabar con las plagas que viven en el suelo o con las malas hierbas, o que sea absorbido por la planta para controlar alguna plaga.

Absorción: por organismos del suelo (incluidas raíces). El problema de aplicar plaguicidas vía edáfica es que al ser inespecíficos pueden eliminar algunos organismos beneficiosos que viven en el suelo.

Degradación: en el suelo. Los plaguicidas pueden sufrir diversas degradaciones como fotodescomposición (a causa de la luz UV), descomposición química, degradación biológica (producida en el interior o en el exterior de los organismos).

Volatilización: cuanto más alta sea la presión de vapor del plaguicida, más fácil será que se volatilice.

Lavado: en el suelo. Los plaguicidas se pueden encontrar disueltos o formando emulsiones en el suelo con lo que el MO

movimiento de agua puede arrastrarlos, llegando incluso a la capa freática, contaminando los acuíferos y las aguas continentales. Además el agua puede ascender por capilaridad y contaminar el suelo si el agua freática estuviera contaminada.

Erosión: los plaguicidas pueden ser arrastrados por la acción eólica o por escorrentía siempre y cuando estén en superficie.

Todos estos procesos ocurren en mayor o menor medida dependiendo de las condiciones y características del suelo, del plaguicida, clima. Al seguir la degradación del plaguicida a lo largo del tiempo obtenemos una curva de degradación que tendrá distintas formas dependiendo del plaguicida; se distinguen tres fases:

1. fase de latencia

2. fase de disipación.

3. fase de persistencia

1 Período de tiempo tras la aplicación en la que la concentración del plaguicida permanece prácticamente constante. Suele ser un tiempo muy corto.

2 El plaguicida va desapareciendo; en muchos casos la disipación sigue una cinética de primer orden. El plaguicida desaparece rápidamente, y esto se debe a varias causas:

– el plaguicida se absorbe o metaboliza en los organismos y plantas del suelo.

– pérdidas por lavado.

– puede perderse por volatilización.

– puede sufrir reacciones de degradación en el suelo.

Un plaguicida poco polar (su T^a de ebullición es $<$ que en los polares) es poco soluble en agua pero será muy volátil, con lo que se disipará por volatilización. Plaguicidas polares se disipan menos por volatilización y más por lavado o disipación que los apolares o poco polares.

3 Una vez ha desaparecido la mayoría del plaguicida permanece una pequeña cantidad de forma casi constante. En este punto se alcanza un equilibrio entre los distintos procesos que afectan a los plaguicidas en los suelos. Esta fase se alcanza en días, meses o años; si el plaguicida es muy reactivo, más rápidamente se alcanza la fase de persistencia. Los organoclorados tienen una persistencia muy alta (2–5 años – DDT o indefinida – caso de derivados del arsénico). El Cu no se degrada, se reduce, en todo caso.

Para cada plaguicida y cada suelo se observa una curva de degradación (*curva de disipación*) característica.

El hecho de que la degradación siga en muchos casos una cinética de primer orden nos permite conocer la cantidad de plaguicida en cualquier momento: $-\frac{dA}{dt} = K_1[A]$ $-\ln \frac{[A]}{[A_0]} = K_1 t$ $t_{1/2} = 0.693 / K_1$

$dt [A_0]$

$t_{1/2} = t$ que transcurre entre la incorporación del plaguicida al suelo a cuando su concentración es la mitad de la inicial. Cuanto más persistente es el plaguicida, mayor es su $t_{1/2}$ (*tiempo de vida media*)

De todos los procesos que sufren los plaguicidas, el más importante es la adsorción.

ADSORCIÓN

Adsorción del plaguicida por los coloides del suelo: de la magnitud de la adsorción dependen otros procesos y aquí radica su importancia, de tal forma que cuanto más esté adsorbido el plaguicida, más reducidos serán los procesos de volatilización, absorción, descomposición química y lavado, y aumentarán los procesos de erosión.

La adsorción puede ser de tipo físico (si la energía que interviene es $< 10 \text{ cal/mol}$) o de tipo químico-quimisorción (si es $> 10 \text{ cal/mol}$). La adsorción es pues consecuencia de la interacción entre las moléculas de plaguicida y los coloides del suelo:

Minerales de la arcilla

Sesquióxidos de Fe/Al

M.O. del suelo

Esta adsorción sucede en cualquier plaguicida y depende de:

1. Características propias de los coloides del suelo.
2. Características fisicoquímicas de los plaguicidas
3. pH del suelo
4. Humedad del suelo
5. T° del suelo
6. Grado de saturación de los coloides
7. naturaleza de los cationes de cambio.

1. características de los coloides del suelo

Dependiendo del tipo de arcilla, el plaguicida se adsorbe superficial o interlaminarmente. Los minerales de la arcilla tienen una capacidad de cambio que depende de su carga. Las arcillas expandibles pueden adsorber de forma intralaminar sobre todo a anillos aromáticos con algún grupo polar ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$). La MO ve su capacidad de adsorción alterada por el pH del medio. En la adsorción intervienen varios grupos funcionales: $-\text{OH}$, fenol, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$. Además la MO del suelo tiene compuestos de naturaleza lipídica que también intervienen en la adsorción del plaguicida, sobre todo en el caso de plaguicidas apolares.

La capacidad de adsorción de los sesquióxidos depende del pH. En la práctica, cuando la cantidad de MO supera el 1–2 % la adsorción de los otros coloides—arcillas y sesquióxidos—es muy reducida.

2. características de los plaguicidas

2a. características estructurales

- Naturaleza de los grupos algunos grupos pueden protonarse (como aminas) y otros desprotonarse (como $-\text{COOH}$ y fenoles)
- Sustituyentes contiguos a los grupos son muy diferentes unos de otros, e influye la posición donde estén colocados. (posición, ...)
- Insaturaciones que tenga la molécula influye sobre la lipofilia.

La adsorción se debía a la presencia de q (permanente o variable); esta se debía a la interacción entre los grupos funcionales del plaguicida (átomos con distintas densidad electrónica) y la q de los coloides. Por eso, si

el plaguicida tiene grupos funcionales polares ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, amida, éster..) nos encontramos que la molécula tendrá zonas con $+$ y otras con $-$, lo que permitirá la interacción con los coloides del suelo. Si tengo un amonio cuaternario $+$, también podrá interactuar con la q^- de los coloides. Para un determinado grupo funcional la q depende de los sustituyentes que tenga la molécula y de cómo se sitúen estos sustituyentes en relación al grupo funcional:



También afecta la presencia de insaturaciones en la molécula y su cantidad. La presencia de 1 $\text{C}=\text{C}$ modifica el comportamiento de la molécula en un medio acuoso. !Polar y !insaturaciones !fácil es adsorbido

2b.carga electrónica de las moléculas

-carga débil: aparece si hay anillos aromáticos

su capacidad de adsorción es débil.

aparece en la mayoría de los casos

-carga moderadamente fuerte: es debida a las condiciones del medio, las moléculas sufren protonación o disociación de . los grupos funcionales dependiendo del pH del medio.

*moléculas con aminas o heterociclos en medios ácidos los N se protonan, con lo que se adsorberán como si tuvieran carga permanente $+$.

*moléculas con carboxilos o fenoles a pH básicos se disocian y aparece q^- , lo que hará que se puedan adsorber. Hay moléculas de plaguicida con ambos tipos de grupos funcionales, por lo que dependiendo del medio tendrá carga $+$, $-$ o neutra.

-carga fuerte: ocurre en plaguicidas con grupos amino cuaternario, lo que les confiere una carga permanente $+$.

Herbicidas del grupo de los bipyridilos.

Presentan q permanente independiente del pH

A $> q$ tenga el plaguicida, más fáciles su adsorción. (salvo excepciones)

2c.polarización temporal

Puede deberse a la presencia de un campo eléctrico; en el suelo, los minerales de la arcilla, oxihidr. de Fe y Al y la MO generan campos electrónicos que pueden polarizar moléculas orgánicas que presenten electrones móviles (e.d anillos aromáticos). Esta polarización permite su adsorción.

2d.solubilidad en agua

Cuando un plaguicida se incorpora al suelo, se supone que se incorpora a la disolución del mismo.

Plaguicida en disolución! plaguicida adsorbido en los coloides

Cuanto menor sea la solubilidad del plaguicida, más desplazado está el eq a la derecha.

En general, el pH del suelo gobierna la adsorción de los elementos de la disolución, de modo que en suelos que

se alejan de la neutralidad la adsorción es más intensa que en suelos de pH neutro a iguales condiciones.

Hasta ahora el único mecanismo que hemos visto que explique la adsorción es el intercambio catiónico, pero en general

los plaguicidas carecen de carga permanente. Normalmente, para que un grupo amino se protone es necesario pHs inferiores a 5.5 y para que un grupo fenol se disocie es necesario pHs mayores a 8. Estos pHs son difíciles de encontrar en suelos, y además a esos pHs los plaguicidas no existirán en general. Por tanto a pH entre 5.5 y 8 los plaguicidas carecen de carga electrónica salvo que tenga átomos con electronegatividad (aparte de los grupos funcionales). Normalmente

cualquier molécula orgánica se adsorbe en el suelo y sufre alguno de estos procesos (mecanismos de adsorción de los plaguicidas en suelos) de adsorción:

–adsorción química o quimisorción.

–adsorción física.

–adsorción por formación de puentes de H.

–adsorción por interacciones hidrofóbicas.

Las tres primeras requieren que la molécula tenga cierta polaridad y en ellas intervienen los coloides minerales y orgánicos. En la última sólo intervienen los coloides orgánicos (sólo la fracción lipídica de los coloides orgánicos). Esta interacción se favorece si las moléculas son muy apolares.

1 Quimisorción

Se debe a:

1. interacciones coulombianas entre coloides del suelo y las moléculas al ser adsorbidas. Esto restringe mucho la adsorción ya que la molécula orgánica debe tener carga para su adsorción. Este tipo de quimisorción es consecuencia de que la molécula adsorbida y la superficie adsorbente pueden compartir e^- y esto puede ser debido a que el plaguicida tenga q^+ y el coloide $-$ (intercambio catiónico debido a q permanentes) o viceversa (intercambio aniónico debido a q variables). Los únicos plaguicidas capaces de adsorberse por intercambio iónico son los que tienen q permanente en su estructura, e.d., los bipiridílicos. Como tienen q^+ se adsorben por intercambio catiónico y desplaza a los cationes de cambio. No se pueden aplicar sobre el suelo, puesto que se adsorben de forma rápida e irreversible. A pHs bajos, los grupos funcionales se pueden protonar (caso de aminas, N heterociclos) y por tanto son capaces de adsorberse como cationes. Para que esto suceda el pH debe ser $<$ al pK del grupo funcional. En disolución acuosa estas moléculas sólo se protonan a $pH < 4$. Sin embargo en los suelos estas moléculas se protonan si el pH_{suelo} es 5–6. Esto sucede si los coloides no están saturados por las bases de cambio porque el pH_{suelo} es el pH en el seno de la disolución del suelo; si el coloide de cambio no está saturado por bases de cambio, la $[H^+]$ en la superficie del coloide es $>$ que en el seno de la disolución del suelo, con lo que se puede dar que cerca del coloide el pH verdadero sea $<$ al pK del grupo funcional que tengamos, con lo cual el grupo funcional se protonará. Lo mismo pasará con moléculas con hidroxilos y grupos fenólicos.

Así pues todos los plaguicidas con grupos amino y anillos aromáticos con át. de N se podrán adsorber por intercambio iónico siempre que el pH sea lo suficientemente bajo y se protone previamente.

2. formación de enlaces covalentes. Un grupo amino de la MO puede reaccionar con un grupo $-COOH$ del plaguicida y formarse la amida correspondiente. Análogamente, puede formarse un éster entre grupos $-OH$ y

-COOH. Este tipo de fijación es producida de forma intensa.

Plaguicida MO

R-OH R-----COOH éster.

R-NH₂ R-----COOH amida

Se caracteriza por:

- Tanto en la quimisorción por intercambio iónico como por formación de enlaces covalentes el Calor adsorbido es muy alto (>20Kcal/mol)

- El tiempo de residencia de la molécula adsorbida en el adsorbato es elevado, incluso si se forma un enlace covalente entre ambos este enlace puede permanecer estable mucho tiempo.

2. Adsorción física

Se debe al carácter dipolar de muchas moléculas orgánicas y de existencia en ellas de anillos aromáticos. Surge por la interacción entre moléculas dipolares con superficies cargadas mediante fuerzas de London y de Van der Waals. Esta interacción se produce a cualquier pH y la presentan cualquier molécula orgánica con un grupo funcional que tenga dos átomos con electronegatividades diferentes. El calor de adsorción es bajo (<20Kcal/mol) y el tiempo de residencia es bajo.

Ésta es un tipo de adsorción por formación de complejos de transferencia de carga: aparece cuando en el medio hay donadores de e⁻ y aceptores de e⁻ (como anillos aromáticos, heterociclos nitrogenados). Aparece con bipiridilos y las tiazonas que se protonan con mucha facilidad.

Casi todos los plaguicidas pueden adsorberse por fuerzas de VdW (salvo los organofosforados); esta adsorción complementa a la adsorción química por intercambio iónico. Este mecanismo explica la adsorción de plaguicidas por los coloides del suelo.

3. Adsorción por formación de puentes de H

El p_dH es un tipo de interacción especial dipolo-dipolo, en el cual el H es puente entre dos átomos electronegativos:

-OH.....O<

Se da en plaguicidas con grupos funcionales polares como (-OH, -COOH, NH₂, etc). La adsorción se produce por formación de puentes de H entre esos grupos con los grupos electronegativos que estén en la superficie de los coloides del suelo. Este tipo de adsorción complementa a la adsorción por FdVdW.

Los insecticidas organoclorados son incapaces de formar puentes de H.

Hay dos tipos de mecanismos relacionados con esta adsorción:

3.a. Adsorción por puentes de agua

La adsorción se produce por la formación de un puente de H entre el grupo funcional polar del plaguicida y las moléculas de agua que solvatan a una catión de cambio adsorbido a los coloides del suelo.

3.b.Adsorción por intercambio de ligandos

Hay ocasiones en que los cationes de cambio en lugar de estar solvatados de agua, están rodeados de ligandos, tanto inorgánicos como orgánicos. Estos ligandos pueden ser sustituidos por otros que formen complejos más estables. Si el plaguicida pues tiene un grupo funcional que puede actuar como ligando entonces puede sustituir al ligando original que estaba quelando al M^+ . Este es el caso de grupos $-COOH$ y $RCONH_2$ los cuales actúan como ligandos. Si el complejo formado es más estable que el formado con los L originales, se produce la sustitución de los ligandos naturales por los del plaguicida, y así éste quedará adsorbido.

Los plaguicidas que posean grupos funcionales con N, O, S (sobre todo ácidos carboxílicos y amidas) dan este mecanismo.

• Adsorción por interacciones hidrófobas

Explica cómo ciertos plaguicidas apolares y con baja solubilidad en agua pueden permanecer largo tiempo en el suelo como en el caso de los organoclorados, familia del DDT y ciclodieno clorados.

Estos plaguicidas se asocian a la fracción lipídica de la materia orgánica del suelo y más concretamente con los lípidos de las sustancias húmicas. Hasta el 20% de los coloides de la MO son lípidos que se disponen en el corazón de dichas partículas coloidales (en el exterior de las moléculas del humus está la parte polar, en el interior la apolar).

Métodos usados para el estudio de la adsorción de plaguicidas

1. Isotermas de adsorción
2. Difractometría de rayos X
3. Espectrofotometría infrarroja
4. Análisis térmico diferencial.

1. Isotermas de adsorción

Son representaciones gráficas de la evolución de una determinada cantidad de suelo en contacto con volúmenes iguales de plaguicida de concentraciones crecientes.

Es la relación entre la cantidad de un plaguicida adsorbido por unidad de masa del adsorbente (**Cs**) y la concentración de plaguicida (**Ce**) que está en equilibrio a esa T^a . En el eje x se dibuja C_e y en el y el C_s .

Cómo se contruyen las isotermas de adsorción ! en una serie de tubos de ensayo colocamos una masa m de suelo (e.d, masa de **adsorbente**); después añadimos a cada tubo un

volumen V de una disolución acuosa de un plaguicida pero

de forma que la disolución de un tubo a otro sea creciente.

Al plaguicida añadido se llama **adsorbato**. Se tapan los tubos

y se agitan a una T^a determinada hasta alcanzar el equilibrio.

Después tras centrifugar se halla la [Plag] en el líquido sobre—

nadante; estas concentraciones serán inferiores a las iniciales, ya que se habrá adsorbido plaguicida, es decir, la cantidad de plaguicida ha disminuido porque ha habido adsorción del plaguicida por la masa de adsorbente.

$$\text{Cantidad adsorbida} = (C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}) \cdot V_{\text{disolución}}$$

Normalmente se expresa respecto a la masa del suelo.

$$\text{Cantidad adsorbida (Cs)} = \{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}\} \cdot V_{\text{disolución}}$$

m

$$Cs = \frac{g}{L} \cdot L$$

gadsorbente

Si representamos Cs frente a Cfinal (Ce) obtenemos una curva –isoterma de adsorción– característica para un suelo con un plaguicida determinado y a una Tª determinada.

El mayor problema de las isothermas es la determinación de las concentraciones finales, para las que hay que utilizar análisis por cromatografía.

En la curva se ve que cuanto menor es la Ce, la pendiente es más elevada; al llegar a un determinado valor la pendiente

toma forma de meseta; esto se debe a que el adsorbente se satura de adsorbato. En la práctica podemos tener cuatro tipos de isothermas de adsorción:

a) tipo S

b) tipo L

c) tipo C

d) tipo H

Las más comunes son las tipo S y L. Vemos que en todos los tipos llega un momento en que se alcanza la saturación.

a) Las isothermas **tipo S** aparecen cuando el adsorbente posee una elevada afinidad por el disolvente, de modo que para que aumente la adsorción debe haber una alta concentración de plaguicida, o lo que es lo mismo, hay competencia muy grande entre adsorbato y disolvente por los sitios de adsorción.

b) Las isothermas **tipo L** se dan cuando el adsorbente tiene una alta afinidad por el plaguicida, incluso en concentraciones

bajas.

c) Las isothermas **tipo H** es parecida a la anterior, sólo que la saturación es mucho más rápida y elevada.

d) Las isothermas **tipo C** son muy raras, presentan una afinidad por el adsorbente muy parecida frente al disolvente y plaguicida.

Las isothermas pueden variar dependiendo del disolvente usado, pero muchas veces los plaguicidas se disuelven mal en agua, por lo que para obtener la isoterma se usan otros disolventes, aunque la isoterma obtenida no sería de gran utilidad.

Para determinar cuantitativamente la adsorción se usan dos ecuaciones:

- Ecuación de adsorción de Freundlich
- Ecuación de adsorción de Langmuir

Estas dos ecuaciones se desarrollaron para gases, pero son válidas para la adsorción cuando las concentraciones son bajas.

La forma de la gráfica S a bajas concentraciones se debe a : a concentraciones bajas de plaguicida en la disolución del suelo, la adsorción es muy pequeña porque el agua compite con el plaguicida por ocupar los puntos de adsorción de los coloides del suelo. Cuando el plaguicida tiene isothermas de tipo S, esto se puede ajustar a la ecuación de Freundlich:

$C_s = K_f C_e^n$ siendo n = orden de reacción

C_s = cantidad adsorbida de plaguicida.

K_f = constante de adsorción Freundlich, es la cantidad de plaguicida adsorbido por unidad de masa de adsorbente cuando la concentración de plaguicida en la disolución que está en equilibrio (C_e) es la unidad.

Esta ecuación se puede linealizar tomando logaritmos:

$\log C_s = \log K_f + n \log C_e$ la cual al dibujarla obtengo una recta

Si se conocen las concentraciones finales e iniciales de plaguicida, la masa de adsorbente y el volumen de disolvente, se pueden hallar sus logaritmos y ver si se ajusta o no a una recta. Así calcularíamos la K_f .

La ecuación de Freundlich es importante porque permite saber si tengo una serie de suelos a qué se debe la adsorción de un plaguicida determinado: en unos suelos mido K_f , %MO, CIC... y así relaciono K_f con esos parámetros característicos de cada suelo, para ver si hay una relación directa o no. Por lo general, K_f se relaciona con la MO en suelos con más del 2% de MO oxidable, ya que en ellos la capa de adsorción se debe a la materia orgánica.

También se puede hacer para un suelo en el que aplico distintos plaguicidas: en este caso me interesará saber cuáles son los que se adsorben fácilmente: a K_f ! capacidad de adsorción del suelo.

Truco: en todas las isothermas hay una región en la que la curva de adsorción es casi lineal, es decir, la cantidad adsorbida es proporcional a C_e , aquí el orden de reacción es uno. Es decir, en esta zona

$C_s = K_d \cdot C_e$ K_d : cte característica para cada suelo y plaguicida.

Además, en suelos ricos en MO (>2% MO oxidable), la adsorción está relacionada con el contenido en materia orgánica fácilmente oxidable. A partir de porcentaje de materia orgánica oxidable (valor propio de cada suelo) y del coeficiente de reparto del plaguicida, se puede estimar la capacidad de adsorción de un plaguicida por un suelo.

La adsorción del plaguicida suele dar mayor en suelos ricos en MO. Generalmente, la adsorción del plaguicida en los suelos se debe a la MO humificada que contiene. A partir de la K_d se pueden hallar K_{OM} y K_{OC}

KOM = cte de adsorción referida a la MO

KOC = cte de adsorción referida al C orgánico

$$K_d = \frac{K_{OM} \cdot \%MO}{100} = \frac{K_{OC} \cdot \%CO}{100}$$

• 100

siendo %MO:porcentaje de materia orgánica oxidable

siendo %CO:porcentaje de C orgánico oxidable.

Kd: coeficiente de adsorción.

Cómo se halla Kom y Koc:procedimientos

La Kom es un parámetro propio de cada plaguicida.Está relacionado con un parámetro propio de cada plaguicida,que es el coeficiente de reparto entre el n-octanol y agua.El coeficiente de reparto es un parámetro muy importante en química ambiental.

El coeficiente de reparto es la relación entre la concentración de un plaguicida en n-octanol y la concentración del plaguicida en agua cuando ambas fases han alcanzado el equilibrio;se alcanza pues un proceso de reparto.Hay muchas moléculas cuyo coeficiente de reparto entre octanol-agua es >1.El coeficiente de reparto entre octanol-agua indica la tendencia de la molécula de plaguicida a acumularse en la MO cuando esta MO está en un medio acuoso.Esto sucede en el suelo y en el ser vivo.

A mayor coeficiente de reparto entre octanol-agua (KOW), mayor tendencia a que la molécula se acumule en la célula del ser vivo:

Agua n-octanol Cuanto mayor es Kow más apolar es el plaguicida.

Moléculas poco polares,más solubles son en octanol y más se tienden a acumular

Agua citoplasma en la materia orgánica del suelo,mas se adsorben en suelos ricos en MO.Cuanto

... más polar sea,más soluble será en agua,con lo que se pierde por lavado; y más fácilmente será hidrolizable y oxidable.Moléculas orgánicas poco polares no se oxidarán,no serán solubles y no sufrirán hidrólisis.Los contaminantes siempre son moléculas poco polares difícilmente hidrolizables y oxidables.

La relación entre KOW y KOM la da la relación de Briggs: $\log K_{OM} = 0.52K_{OW} + 0.62$

Así,sabiendo el KOW del plaguicida se puede hallar KOM.Y conociendo KOM y el contenido de MO del suelo se puede estimar la Kd del plaguicida de ese suelo sin necesidad de hacer la isoterma de adsorción.

Movimiento de plaguicidas en el suelo

Es la capacidad que tiene el plaguicida de una vez incorporado al suelo alcanzar otros puntos del suelo o que pase a la atmósfera.Los movimientos pueden ser:

a)movimiento en fase líquida;puede ser vertical u horizontal,aunque el vertical es el movimiento favorecido.Este mov. puede dar lugar a que el plaguicida alcance la capa freática,se incluya en ella y contamine las aguas superficiales y subterráneas.Esto depende de la pluviometría,del nivel de la capa freática.Cualquier molécula o ión si se mueve en fase líquida es debido a tres fenómenos superpuestos:

-difusión

-convección

-dispersión

Difusión: es consecuencia(en la fase líquida del suelo)del desplazamiento del plaguicida desde los puntos donde está a []a aquellos en que está a[],sin que actúe ninguna fuerza externa.En la práctica la difusión es poco importante salvo que el suelo esté saturado en agua y no se mueva,caso que no suele ocurrir,ya que el agua suele estar en movimiento.

Convección: movimiento que sufre un soluto o una partícula en suspensión en una fase líquida como consecuencia del movimiento de esa fase líquida.Esto trae como consecuencia la formación de horizontes de acumulación en los suelos.

es el movimiento pasivo del plaguicida como consecuencia del movimiento de agua en el suelo.Es el principal causante del movimiento del plaguicida en el suelo.

Dispersión:es consecuencia dela existencia en el suelo de poros de distinto diámetro.Por esto,la velocidad de flujo de la fase líquida no es igual en todos los poros:el flujo será > en poros de >" y < en los de < ".Si el poro es muy fino,la tensión superficial puede ser tan alta que el movimiento queda impedido.Esto significa que el agua en determinados se mueve más rápido que en otros.

b)volatilización

no la explicó

Determinaciones para los problemas

A partir de la K_d de un plaguicida ,de la densidad aparente () y del contenido volumétrico de agua se puede hallar la movilidad del plaguicida:

$$= \frac{V_s}{V} = \frac{C_s}{C_e} \cdot \frac{K_d}{1 + K_d}$$

V

Cantidad de Plag en la fase sólida= $C_s \cdot$

Cantidad de Plag en la fase líquida= $C_e \cdot$

mg/cc cc/cc

Si dividimos la cantidad de plaguicida que hay en la fase sólida entre la que hay en fase líquida,tendremos:

$$\frac{C_s}{C_e} = K_d \quad \text{ec.}"$$

C_e

Esta ec. define la parte lineal de las isothermas de adsorción.

Luego sabiendo K_{OW} , %MO , y podemos saber la relación K_d .__

usando también:

$$K_d = \frac{K_{om} \cdot \%MO}{100} = \frac{K_{oc} \cdot \%CO}{100}$$

- 100

¿Cuánto se mueve un plaguicida?

¿Cuánto se mueve un plaguicida si el agua se mueve X cm? Se usa la ec."

Cuando el plaguicida se encuentra en equilibrio entre la fase líquida y la fase sólida, la relación C_s/C_e indica el tiempo que el plaguicida permanece en cada fase.

Si un plaguicida está 1 segundo en solución, se encontrará K_d segundos adsorbido, y por tanto cada $1 + K_d$ segundos

dos, el plaguicida estará 1 segundo en solución

Introducimos el factor retardo R_f como la inversa de esta expresión:

$R_f = \frac{1}{1 + K_d}$. R_f es el cociente entre la distancia que recorre el plaguicida en el suelo en un

$1 + K_d$ tiempo determinado, y la distancia que recorre el agua en ese mismo tiempo.

.

R_f es pues el desplazamiento del plaguicida. Conociendo la cantidad de agua que penetra en un suelo puedo saber cuánto se va a mover el plaguicida, usando KOW, %MO, y R_f . Esto es cierto en suelos con alto contenido en MO, ya que en esos casos la adsorción es debida a la MO principalmente.

El valor de R_f siempre vale entre 0 y 1. Así un plaguicida que no sea adsorbido se moverá junto con el agua y su factor de retardo será 1. Un plaguicida adsorbido irreversiblemente no se moverá nada y R_f valdría cero.

A partir de estas expresiones es posible hacer una evaluación del comportamiento del plaguicida en el suelo con sólo saber R_f y K_d .

Ante una pluviometría determinada, el agua se moviliza de forma proporcional a esa pluviometría y porosidad del suelo.

Precipitación = mm que penetra el agua en el suelo

Porosidad del suelo

Expresada en contenido volumétrico de agua en el suelo; ej: 0.50. = 0.50 (el 50% de los poros están llenos de agua)

DEGRADACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS EN EL SUELO

Los plaguicidas se degradan por dos razones:

1. debido a condiciones físico-químicas que permiten su degradación (degradación química)
2. Porque en el suelo hay determinados sistemas enzimáticos que los degradan (degradación biológica).

Reacciones de degradación fotocopia

a) reacciones de oxidación: por monooxigenasas y peroxidasas.

b) reacciones de hidrólisis: hidrolasas, deshalogenasas, etc.

c) otras: hidrólisis de halogenados

d) conjugación.

Reacciones de Reducción: no se dan en animales ya que el metabolismo en animales es mayoritariamente aerobio. Las reacciones de reducción se dan en suelos encharcados, regiones húmedas o de regadío.

En el suelo la degradación del plaguicida puede ser completa, en ese caso acaba transformándose en especies inorgánicas de bajo PM, como agua, CO_2 , Cl^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} a esto se le llama mineralización. Ésta es la consecuencia final de la degradación completa del plaguicida.

Residuos de plaguicida

Es el plaguicida o sus productos de degradación que permanecen en el suelo cierto tiempo. Los análisis de residuos

son muy difíciles de determinar, ya que sólo se considera residuo la cantidad de plaguicida que todavía quede allí (el que no se ha alterado).

Residuos enlazados: es aquella fracción de plaguicida aplicado a un suelo que permanece largo tiempo en el medio y que no se puede extraer del suelo con procedimientos que no alteren la constitución del suelo. Esto se debe a que hay una parte del plaguicida que queda enlazado fuertemente por formación de enlaces covalentes, etc.

TEMA9: PROBLEMAS DERIVADOS DEL USO DE PLAGUICIDAS EN AGRICULTURA

Los dos problemas principales son resistencia y contaminación.

Resistencia

Es un fenómeno natural debido a que el organismo diana sufre modificaciones fisiológicas, bioquímicas o de conducta para hacer frente a los tóxicos. La consecuencia inmediata de la aparición de resistencia es que automáticamente para una determinada dosis de plaguicida disminuye la mortalidad de la población; con lo que disminuye la eficacia de los tratamientos. El mecanismo de resistencia de los enemigos de las plantas a los plaguicidas es muy similar al que tienen las bacterias frente a los antibióticos.

La resistencia se ha estudiado sobre todo para los insectos frente a insecticidas. Aparece como consecuencia de que al aplicar un tratamiento siempre queda algún superviviente que ha resistido a la exposición frente al

plaguicida (también puede haber sobrevivido por haber evitado la exposición, en este caso no crearía resistencia). La supervivencia se debe a que las poblaciones no son genéticamente homogéneas.

Si sobre una zona se aplica continuamente el mismo plaguicida, cada vez será mayor la resistencia.

La resistencia siempre tiene una explicación genética. Se distinguen tres tipos de resistencia:

– resistencia a insecticidas.

– resistencia a fungicidas.

– resistencia a herbicidas

resistencia a insecticidas el insecto se hace resistente al insecticida, los tratamientos pueden llegar a ser con el tiempo ineficaces. Esto se explica por dinámica de poblaciones: la resistencia se debe a que el organismo tiene un gen de resistencia, y en otros organismos este gen no existe. El gen de resistencia no es un gen especial, sino que de una misma población de un mismo gen hay diversas variantes (alelos), y puede suceder que una de esas variantes sea el gen de resistencia.

Si tengo una población de insectos en la que el 99% no tiene gen de resistencia y aplico un insecticida eficaz al 90%, tendré:

99 individuos ----- 9 individuos sin gen de resist sobreviven

1 individuo restante ----- 1 individuo con gen de resistencia sobrevive.

Luego tendré 10 individuos resistentes en total en esos 100 insectos.

La resistencia es pues muy importante en organismos que se reproducen con rapidez: hongos, insectos, malas hierbas.

– resistencia a herbicidas su conocimiento permite diseñar plantas modificadas genéticamente que sean resistentes a herbicidas.

Mecanismos de resistencia

Causas por las que el plaguicida no es efectivo:

– Aumento de la tasa de degradación del plaguicida en el organismo: aquellos individuos que degraden el plaguicida antes de que llegue al punto de acción sobrevivirán. Este aumento de degradación puede deberse a que tenga más copias del gen o genes implicados en la degradación, o bien que ese gen o genes tenga una mayor expresión.

- Aumento de la tasa de excreción del plaguicida.
- Disminución de la penetración del plaguicida.

– Modificación del punto de acción.

- Modificaciones de la conducta alimentaria de los insectos : en algunos casos se ha visto que los insectos resistentes han cambiado sus hábitos respecto a los que se ven afectados. Esto ocurre con los plaguicidas de contacto.

Resistencia cruzada

Ocurre cuando un organismo que se ha hecho resistente frente a un plaguicida se hace resistente a otros aunque no sean de la misma estructura.

El caso más evidente se da entre organofosforados y carbamatos, el insecto se hace resistente a los carbamatos y a los organofosforados: esto se debe a que en este caso la resistencia está asociada a un cambio en la estructura de la acetilcolina esterasa. Esta esterasa resiste la fosforilación del organofosforado, y a su vez a su carbamitación, con lo que también resiste a los ditiocarbamatos.

También puede haber resistencia cruzada porque un insecto hidrolice bien grupos ésteres, con lo que plaguicidas distintos con grupos ésteres serán ineficaces al insecto.

Contaminación con plaguicidas

Cualquier compuesto orgánico al introducirse en el medio ambiente tiende a aparecer en aire, agua, suelo y seres vivos

plaguicida

aire suelos

agua

ser vivo

Cuanto más apolar sea el plaguicida, menos soluble es, K_{ow} es!, ! tendencia a que atraviese la membrana celular de los seres vivos y se acumule en los tejidos.

Más apolar, ! reactividad, ! lipofilia. Esto es lo que le pasa al DDT.

Términos

Se han definido tres términos para determinar esta acumulación:

BIOACUMULACIÓN:

Captación, acumulación o retención de un contaminante presente en el medio ambiente por los seres vivos por cualquier mecanismo o vía.

BIOCONCENTRACIÓN:

Captación y retención de contaminantes presentes en el agua por parte de los seres vivos acuáticos a través de tejidos que estén en contacto con el agua, como piel, agallas, epitelios.

BIOMAGNIFICACIÓN:

Proceso por el cual los contaminantes pasan de un nivel trófico a otro, dando lugar a concentraciones cada vez más altas en los organismos que ocupan los niveles tróficos más elevados.

La relación entre la concentración de contaminante en un nivel trófico y la del anterior se denomina índice o factor de bioacumulación.

La relación entre la concentración de un contaminante en un nivel trófico y la del compartimento donde se inicia la cadena trófica se llama factor o índice de biomagnificación.

Para moléculas no iónicas (sin q ni que puedan protonarse/desprotonarse) hay una relación directa entre la Bioconcentración y el Kow, ya que el Kow guarda cierta similitud con como se repartiría el plaguicida entre el agua y una fase lipófila, y así estimar su bioacumulación.

Fin de temario.

Jueves 27_1_00

Pelite: planta herbácea, de sabor salino muy fuerte, usada en medicina como analgésica y reducida a polvo como insecticida

rotenona, sustancia obtenida de la planta Roten o Rota. familia palmáceas.

* fit(o): del griego *phyton*, planta, vegetal, que aparece como prefijo o sufijo en voces compuestas: fitotecnia, briófito.

no effect level; Non observed effect level (NOEL) o non observed adverse effect level (NOAEL)

surfactante: producto cuya solución acuosa presenta una concentración más fuerte en la superficie de contacto con una sustancia no miscible más que en la masa del disolvente.

UDPGA: uridín-difosfato ácido glucurónico

PAPS: 3'fosfoadenosil-5'fosfosulfato.

EPSP: enzima de la ruta del shikímico, vía para formar aa aromáticos a partir de glucosa.

CPPHF: ciclopropanoperhidrofenantreno

es el volumen de agua en un determinado volumen de suelo. Su símbolo es θ y equivale a porosidad. $A > \theta$, $\theta > \text{flujo}$.

plaguicidas

34