

# INFLUÈNCIA DELS PLAGUICIDES SOBRE EL MEDI, EN PARTICULAR SOBRE ELS SÒLS

per

*ENRIC CASASSAS*

Departament de Química Analítica. Facultat de Química  
Universitat de Barcelona. Av. Diagonal, 647. 08029 Barcelona

*DAMIA BARCELÓ*

Departament de Química Ambiental  
CID, CSIC. c/ Jordi Girona, 18. 08034 Barcelona

## INTRODUCCIÓ

Després de l'èxit inqüestionable que seguí la introducció dels plaguicides orgànics sintètics en els seus diversos camps d'aplicació, fou vers el decenni dels 1960 quan començà a maniferstar-se preocupació pública per diverses qüestions associades amb la toxicitat d'aquests productes. Entre elles la de les pertorbacions (agudes i cròniques) que podrien produir, o que ja estaven produint, en diversos compartiments del medi: els sòls, on els plaguicides o llurs productes de degradació són sorbits pels minerals d'argila o els col·loides húmics, les aigües superficials i subàlvees, els oceans, els sediments, on poden ésser concentrats encara més, ateses les seves característiques de solubilitat, si es produeix simultàniament pol·lució petroquímica, l'aire, i, sobretot, diferents fragments de biosfera o diferents ecosistemes que podien ésser especialment susceptibles. Aviat es va veure que la pol·lució ambiental pels plaguicides persistents és un problema global, però que divideix clarament els interessos dels països més desenvolupats i dels menys desenvolupats.

El 1970, l'Environmental Protection Agency (EPA) donà un pas important per al coneixement del comportament ambiental dels plaguicides, amb la publicació d'unes instruccions [1] per al registre de nous productes, en les quals instruccions es formulaven les sis preguntes que el sol·licitant del registre s'ha de plantejar en preparar les dades que han de donar suport a la seva sol·licitud:

- a) quina és la velocitat de dissipació del plaguicida al sòl?
- b) quin és el mecanisme de la degradació dels residus de plaguicida?
- c) els residus, són lixiviats a través del sòl?
- d) els residus, són desplaçats dels llocs d'aplicació per les aigües que s'escolen?
- e) el plaguicida, es troba al sòl?
- f) quins nivells del compost inicial i dels seus metabolits principals s'acumulen als teixits de peixos, conills, ocells, i quins símptomes presenten aquests animals en funció de les dosis que reben en els experiments de laboratori?

Comentarem en aquest treball algunes implicacions d'aquestes preguntes, que el lector interessat trobarà àmpliament discutides a l'informe de 1988 de la IUPAC [2], i comentarem també diversos aspectes generals de les respostes que s'hi poden donar. Però, per començar, cal dir unes paraules d'advertència.

#### ESTABILITAT

La primera de les preguntes formulades per l'EPA té relació amb l'estabilitat del plaguicida front a l'acció dels agents ambientals que poden degradar-lo o fer-lo desaparèixer, és a dir, té relació amb la seva persistència.

El problema de l'estabilitat es planteja fins i tot en relació amb la conservació de les mostres per a anàlisi o estudi que hom conserva a la nevera a 4° C. En aquest sentit, el Programa Nacional de Vigilància de Plaguicides dels Estats Units [3] recomanà recentment guardar com a màxim durant 14 dies les solucions aquoses dels diversos plaguicides. A fi d'impedir la degradació dels diversos compostos, es pot afegir a aquestes solucions ja sigui clorur de mercuri (II) o bé àcid monocloraacètic. Dels 147 plaguicides estudiats en els programes de vigilància realitzats, fins a 121 foren estables en aquestes condicions, però en els casos dels 26 restants, entre els quals hi havia una majoria d'organofosforats com gusation, fenitrotion, fention, fenofòs, malation i metil paration, entre d'altres, hom observà una pèrdua de fins al 100% del producte durant el període de temps esmentat. La inestabilitat és encara més notable en condicions reals de camp, on les temperatures i la degradació biòtica i abiòtica actuen conjuntament sobre els diversos plaguicides. Així, s'acostuma a dir que, entre els insecticides, els organofosforats i els carbamats són transients ja que tenen temps mitjans de permanència que van d'unes hores a unes setmanes, mentre que els organoclorats són els veritables persistents, amb temps de permanència d'anys. (Temps mitjà de permanència és el temps que trigaria a reduir-se a la meitat la concentració del compost en qüestió

si en cessés totalment la introducció). Segons dades d'Alexander [4], valors típics del temps mitjà de permanència de diversos plaguicides organoclorats són, en anys: toxafèn, 6; heptaclor, 6; aldrín/dieldrín, 9; DDT, 9; hexaclorociclohexà o lindane, 10; clordane, 12.

En el cas d'alguns plaguicides organofosforats, com el fenitrotion, hom ha observat que, en les condicions d'aplicació al delta de l'Ebre, aquest compost presenta una vida mitjana en el sòl que hom pot estimar d'entre 1 i 2 dies (veure Fig. 1) [5, 6]. Aquesta vida mitjana tan curta és deguda a diverses causes, com per exemple a les elevades temperatures regnants al delta de l'Ebre en els mesos de juliol i agost, que és quan es fan les aplicacions per avioneta del fenitrotion, de manera que aquest es pot degradar fàcilment amb una cinètica més ràpida que en altres circums-

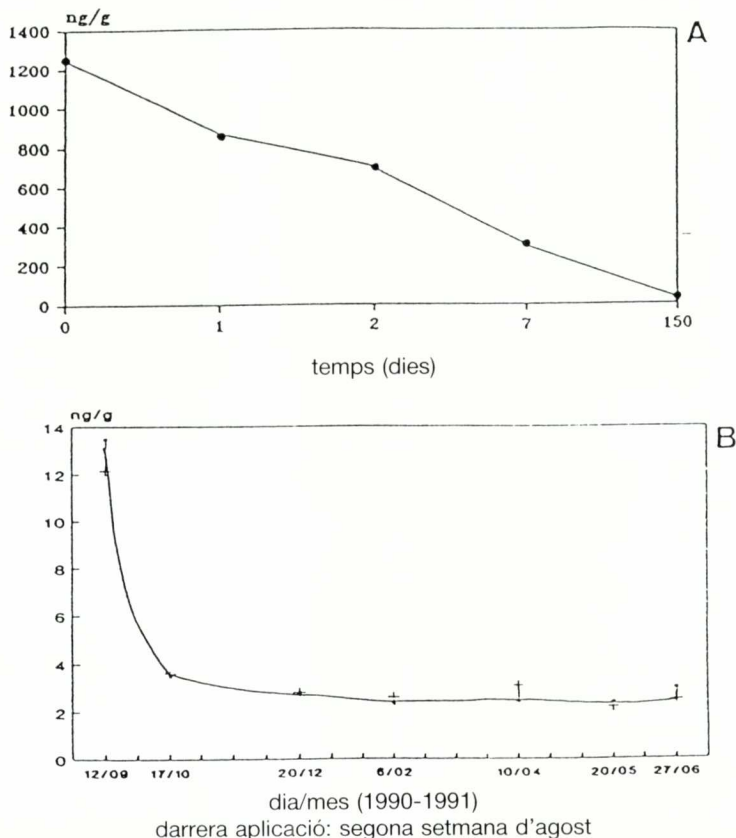


Figura 1. Evolució de la concentració de fenitrotion en el sòl en funció del temps transcorregut des de la darrera aplicació, al llarg d'uns dies (A) o al llarg d'uns mesos (B) (segons [6]).

tàncies, o àdhuc perdre's degut a l'elevada pressió de vapor del plaguicida, 0.072 Pa [7]. Un altre efecte important en aquest cas és el de la degradació microbiana, ja que el fenitrotion s'utilitza com a insecticida per a l'arròs i la pràctica agrícola del conreu d'aquest al delta de l'Ebre inclou barrejar la palla amb el sòl, un cop ha estat recollida la collita, amb la qual cosa hom incrementa el contingut de matèria orgànica del sòl i, per tant, la possible degradació microbiana. Aquesta pràctica és també comuna a d'altres països, i molt notable, per exemple, a l'Índia [8].

Vistes les diferències d'estabilitat esmentades, alguns han pretès que el perill ambiental és produït només pels plaguicides persistents, com els organoclorats, i que una prohibició o una limitació de l'ús d'aquests, establerta per la llei, resoldria la qüestió. Això equival a minimitzar en dos aspectes la gravetat del problema ambiental plantejat, ja que redueix el nombre d'enemics a combatre i fa semblar fàcil la solució. La llista de plaguicides s'estén molt més enllà de les classes d'insecticides esmentades i inclou herbicides, fungicides, acaricides, rodenticides, hematocides, desfoliants i altres [9]: una veritable host de compostos de natura química molt diversa que es poden introduir subreptíciament al medi (taula I).

Com a factors estrictament químics que determinen l'estabilitat a l'ambient d'un plaguicida, farem notar que la presència en una molècula orgànica de grups funcionals d'oxigen o de nitrogen, també de sofre, forneix punts reactius per on la molècula pot ésser atacada en el medi; per contra, l'enllaç halogen-carboni sol ésser un enllaç estable, inert especialment quan es tracta d'un carboni aromàtic, que reacciona molt difícilment en les condicions del medi [10]. Aquest és el cas de molts plaguicides organoclorats en els quals els únics substituents de la cadena carbonada, moltes vegades aromàtica, són àtoms d'halogen. Aquest és el cas, també, d'altres contaminants perniciosos, com els policlorobifenils i, encara més, dels derivats halogenats de les para-dioxines. Pensem, en un altre ordre d'agressions ambientals, en els problemes que plantegen els clorofluorocarburs com a pol·luents atmosfèrics.

## CONSUM

Els volums de fabricació i de consum de cadascuna d'aquestes classes són molt diferents. Valgui, com exemple, la taula II, on figuren els valors en milions de dòlars dels diferents tipus de plaguicides consumits als Estats Units d'Amèrica en 1970 i en 1985 [11].

Encara que pel seu valor monetari els herbicides representin al volt del 60% del total, els insecticides el 33% i els fungicides el 6%, aproximadament, les quantitats en pes consumides són, respectivament, del 36, 50 i 13% del total [9a].

Taula I. Tipus químics principals de plaguicides

INSECTICIDES	
Hidrocarburs clorats	
Derivats orgànics de l'àcid fosfòric	
Derivats orgànics dels àcids fosfotioics (mono- i di-)	
Carbamats	
HERBICIDES	
s-Triazines	
Fenilcarbamats	
Fenilurees, urees substituïdes	
Amides	
Ions d'amoni quaternari	
Derivats de l'àcid fenoxiacètic o d'altres àcids fenoxialcanoics	
FUNGICIDES	
Derivats mercurials	
Quinones	
Ditiocarbamats, disulfurs de tiuram	
Guanidines, imidazoles	
Cloroditiodicarboximides	
Clorobenzens, nitrobenzèns	
FUMIGANTS	
Hidrocarburs halogenats	
Cloronitroalcans	
Epòxids	
altres	

Taula II. Consum de plaguicides als Estats Units d'Amèrica. Valor en milions de dòlars [11]

	Any 1970	Any 1985
Herbicides	413	2.675
Insecticides	286	1.380
Fungicides	120	365
Nematocides	21	85
Rodenticides	13	50
Desfoliants	10	45
Fumigants	22	40
Altres	17	80
Total	902	4.700

Entre els insecticides, els majors consums de 1987 als Estats Units correspongueren a dos de la família dels carbamats, el carbaril i el carbofuran, i a cinc de la dels organofosforats, el clorpirifòs, fonofòs, metil paration, forat i terbufòs; també cal esmentar els piretroides sintètics. Però la fabricació d'insecticides clorats continua al món, àdhuc als Estats Units, d'on les exportacions assoliren encara un milió de dòlars el 1986 (havien arribat a 18 milions el 1980). L'última fàbrica de DDT no va tancar als Estats Units fins el 1983; en molts altres països se segueix fabricant. Pel que fa als herbicides, també cal dir que entre els de màxim consum del 1987 als Estats Units figuren dues triazines (l'atrazina i la cianazina), un tiocarbamat (el butilat), dues amides (l'alaclor i el metolaclor) i un àcid fenoxiacètic (el 2,4-D), diversos dels quals són derivats clorats, alguns amb característiques de permanència al medi també importants. L'atrazina és un dels herbicides dels quals s'ha parlat més els darrers anys. S'estima que la seva producció anual és entorn de les 100.000 tones de compost actiu; hom calcula que en els països de la Comunitat Econòmica Europea se'n gasten unes 20.000 tones per any. Recentment, la Comunitat Econòmica Europea ha elaborat un informe on es detallen els plaguicides que són més utilitzats a Europa i que poden representar un risc per a les aigües de beguda degut a que són utilitzats en quantitats superiors a 50 o 500 tones per any o superiors, que tenen una vida mitjana relativament llarga i que presenten una susceptibilitat a la lixiviació que pot representar un risc per a la contaminació de les aigües [12]. Donem a la Taula III un resum d'aquesta llista.

Pel que fa a la zona del delta de l'Ebre, els plaguicides més utilitzats foren, durant l'any 1991, el fenitrotion i el molinat, amb consums de 43 i 56 tones, respectivament. De bentazona, se'n consumiren 9 tones, i d'altres plaguicides i herbicides com l'atrazina, l'alaclor o bé l'organofosforat clorpirifòs, se n'utilitzaren quantitats de l'ordre d'1 tona.

Taula III. Alguns dels plaguicides emprats en els països de la Comunitat Econòmica Europea en quantitats superiors a les 50 tones/any [12]

<b>Triazines</b>	<b>Herbicides àcids</b>	<b>Urees</b>
Atrazina	Bentazona	Diuron
Simazina	2,4-D	Linuron
Cianazina	MCPA	Isoproturon
<b>Organo-P</b>	<b>Carbamats</b>	<b>Altres</b>
Clorpirifòs	Aldicarb	Alaclor
Dimetoat	Carbaril	Metolaclor
Fenamifòs	Metiocarb	Permetrin

## REGISTRE DE NOUS PLAGUICIDES

Aquelles preguntes esmentades al començament que s'havia de plantejar el sol·licitant del registre d'un plaguicida nou havien estat formulades per l'EPA per a facilitar el compliment de les condicions que en relació amb l'ambient imposa la Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act (FIFRA), modificada per la Federal Environmental Pesticide Control Act de 1972. Aquestes condicions són simplement: a) el producte realitzarà les funcions per les quals és registrat sense produir *irraonables* efectes adversos a l'ambient, b) quan sigui emprat d'acord amb les tècniques usuals i reconegudes comunament no causarà *irraonables* efectes adversos a l'ambient. Ara bé, la mateixa llei estableix que l'administració (l'EPA) publicarà instruccions que especifiquin la classe d'informació necessària per a justificar el registre d'un plaguicida. Aquestes instruccions, pel que fa a l'impacte sobre l'ambient, foren donades el 1975 i corregides el 1978; pel que fa a la toxicitat sobre els éssers vius i l'home en particular, el 1988, (instruccions per als assaigs sobre toxicologia aguda, subcrònica i crònica, sobre mutagenicitat i sobre metabolisme, penetració dèrmica i altres) [13]. Les instruccions de 1978 relatives a l'ambient descriuen:

- a) estudis de degradació, que inclouen estudis d'hidròlisi, de fotodegradació a l'aigua, al sòl i a l'aire. Aquests estudis han d'arribar a les dades cinètiques pertinents i a la identificació dels productes de degradació,
- b) estudis de metabolisme, que inclouen tant el metabolisme aerobi com l'anaerobi, en sòls i en aigües,
- c) estudis de mobilitat, que inclouen la lixiviació (per columna de sòl, per cromatografia de capa fina i per experiments d'adsorció/desorció) i la volatilitat al laboratori i al camp,
- d) estudis de dissipació, que s'han de fer en condicions de camp, en sòls, en sediments i en aigües. Les dades generades per aquests estudis són útils per a mesurar els perills ambientals potencials (en condicions reals de camp) per a les espècies animals altres que l'espècie objecte d'atac, per als obrers quan han de tornar a entrar a la zona tractada; també els perills continguts en els aliments procedents de les collites, i també les pèrdues de recursos agraris (camps i aigües) degudes a la presència abusiva de residus de plaguicides persistents,
- e) estudis d'acumulació, que d'una banda inclouen estudis de camp i estudis confinats (de laboratori i d'hivernacle) sobre collites rotacionals i collites irrigades, i d'altra banda estudis sobre acumulació en peixos i en organismes diversos.

Tots aquests tipus d'estudi estan generant un volum important d'informació relativa al moviment del plaguicida a l'ambient i el seu fat final. Només una part d'aquesta informació arriba a les publicacions científico-

tècniques. Es caracteritza pel seu valor descriptiu puntual, atès que és informació relativa a un sol producte.

### BIOACUMULACIÓ

Cal recordar, encara que sigui ja ben conegut, que degut a llur caràcter no polar i per tant hidròfob, els plaguicides tendeixen a dissoldre's en les fases lipídiques (greixos, ceres i resines) dels organismes, en les quals fases són força solubles. Així, quan, arrossegats pels corrents d'aigua, els plaguicides organoclorats arriben al mar, són concentrats fortament al plàncton marí superficial (amb factors de concentració de l'ordre de 100, o més). Les rutes que aquests productes segueixen en el medi, al llarg de les cadenes tròfiques, condueixen finalment a l'home, als seus aliments i a l'interior del seu cos, on són emmagatzemats sense que cap "equilibri fisiològic" posi un límit al nivell de concentració que poden assolir. Els plaguicides i llurs productes metabòlics, almenys els persistents, han estat trobats a gairebé tots els organismes on han estat buscats, incloent a més dels organismes marins, les aus, els mamífers, herbívors o carnívors, i l'home. La presència de plaguicides clorats en els organismes vius provoca trastorns diversos: fa disminuir fortament l'activitat fotosintètica del fitoplàncton [14], disminueix la resistència a les sals de les algues blau-verdes, altera la fertilitat de les aus i dels mamífers. Els ocells, especialment, a causa de la seva posició relativament alta a les cadenes de depredació, han estat víctimes dels plaguicides, no solament indirectament degut a la fam provocada per l'eliminació dels insectes, o directament per la toxicitat del producte (al Coto de Doñana a la tardor de 1973 es produí la matança d'uns cinquanta mil ocells [15] causada per l'aplicació intensiva no autoritzada de plaguicides per part dels conreadors d'arròs veïns del parc natural), sinó també degut a la influència del plaguicida sobre alguns aspectes de la reproducció; així, la mortalitat dels ous augmenta a causa de la fragilitat de les closques formades en condicions de deficiència de calci per inhibició de l'enzim carbònic anhidrasa, i la mortalitat de les cries també augmenta, a causa del retard produït en el desenvolupament de l'embrió.

Alguns d'aquests compostos i de llurs productes de degradació són carcinògens, mutàgens. Llurs efectes són acumulatius i sinèrgics. De tots aquests aspectes no en tractarem aquí.

### PROCESSOS DE DEGRADACIÓ

Encara que entre els plaguicides es comptin productes altament persistents, tots ells sofreixen processos més o menys lents de descomposició



metabòlica i altres processos de degradació a l'ambient, que pot ésser degradació química, bioquímica o fotolítica. Molts dels productes de degradació que es formen, almenys els que es formen en les primeres etapes de degradació, poden ésser tan tòxics o més que el plaguicida de què deriven. Per exemple, l'anomenat "fotodieldrín" (que es forma en un procés fotoquímic però que també es forma per acció dels microorganismes del sòl) és més tòxic que el dieldrín mateix del qual procedeix [16]. Hom ha plantejat la possibilitat que la irradiació solar del DDT condueixi a la formació de policlorobifenils (PCB) [17]. Tractarem a continuació d'alguns dels processos estrictament químics i d'alguns dels processos enzimàtics que contribueixen a la degradació dels plaguicides, particularment als sòls.

Entre els tipus majors de reaccions químiques generals que intervenen en la degradació d'un plaguicida a l'ambient (als sòls, a les aigües o a l'aire) hi ha els que d'una manera esquemàtica venen expressats a la figura 2 [15].

Tots els processos químics indicats a la figura 2 són exemples típics. Inclouen alguns exemples de reaccions d'insecticides organoclorats, que són molt lentes, i altres d'organofosforats, més ràpides.

Entre aquests darrers, els plaguicides organofosforats, hom pot distingir tres famílies [18]:

a) la dels dimetoxiderivats de l'àcid fosfòric (com el diclorvòs, el mevinfòs, el monocrotofon i el naled) de bona estabilitat tèrmica en absència d'aigua, hidrolitzats ràpidament pels àlcalis i lentament per l'aigua, donant àcid dimetilfosfòric,

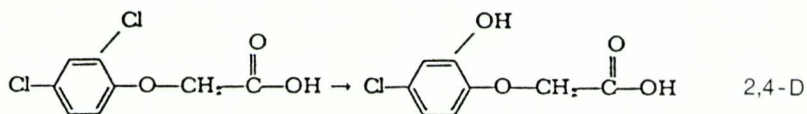
b) la dels derivats de l'àcid monotiofosfòric (com el diazinon, fensulfoton, fention, paration, metil paration i fenitrotion), hidrolitzats lentament per l'aigua a àcid dimetil o dietilfosfòric o dimetil- o dietil-tiofosfòric. Els oxidants converteixen l'àcid tiofosfòric en fosfòric (reacció 6 de la figura 2), els productes són el paraoxon, el metil paraoxon i altres, molt tòxics també. El metil paration és un reactiu metilant fort, capaç de metilar sulfurs, amines, tiourees i altres i, per tant, capaç d'entrar en col·lisió amb molts components del medi, en especial dels sòls [19].

Com a exemple de la varietat de productes de transformació obtinguts en la degradació d'un plaguicida, a la figura 3 hom pot veure l'esquema de la fotodegradació del fenitrotion en aigua en presència de metanol [20]. Hom pot observar en aquesta figura molts dels processos de degradació comentats anteriorment, com per exemple la formació de derivats d'oxidació, com el fenitrooxon (compost XI), la de derivats obtinguts per desnitració (X i XII) i la de derivats procedents de solvòlisi, com els carbome toxiderivats (XIV i XVIII).

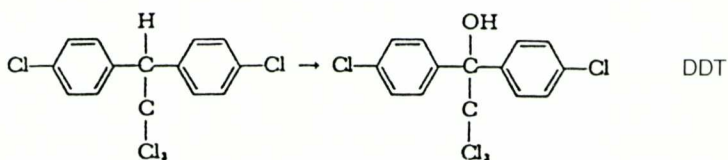
c) la dels derivats de l'àcid ditiofosfòric (com el malation, dimetoat, disulfoton, forat, gusation, metilazinfòs, dioxation). La hidròlisi d'a-

1. *Processos d'oxidació*

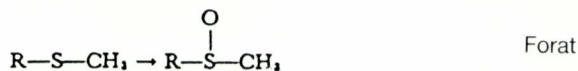
a) Hidroxilació d'un anell aromàtic



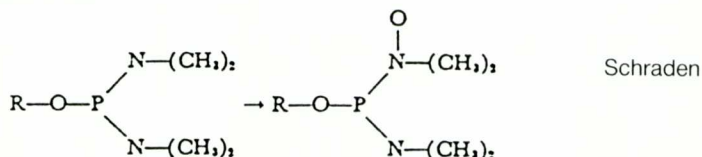
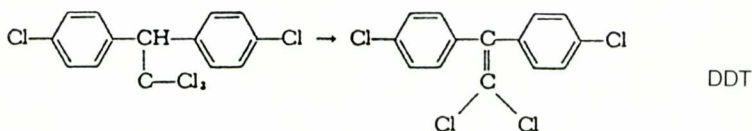
b) Oxidació de cadenes laterals que condueix a la formació de grups funcionals hidroxil, carbonil o carboxil



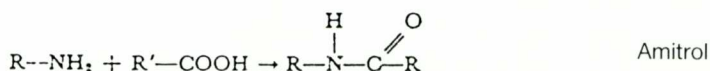
c) Formació de sulfòxids o sulfones



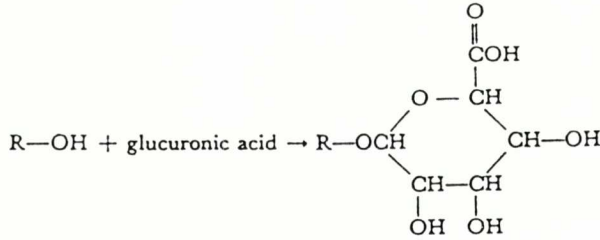
d) Formació de N-òxids

2. *Deshidrogenació i deshidrohalogenació*3. *Reducció*4. *Condensació*

a) formació d'amides

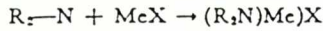


b) formació de glucòsids o d'àcids glucurònics



Bartrín

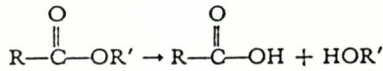
c) formació de complex metàl·lic



Amitrol

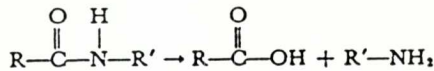
5. Reaccions hidrolítiques

a) ruptura d'esters



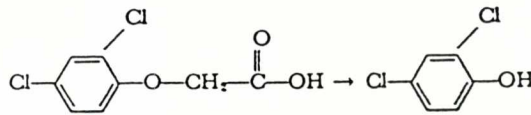
Malation

b) ruptura d'amides



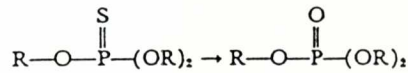
Dimetoat

c) Desalquilació d'un àtom d'oxigen o de sofre (ruptura d'un èter o d'un tioèter)



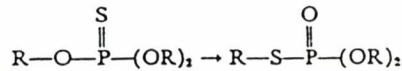
2,4-D

6. Reaccions de bescanvi



Paration

7. Isomerització



òrgano-P

Figura 2. Processos de degradació de plaguicides [15].

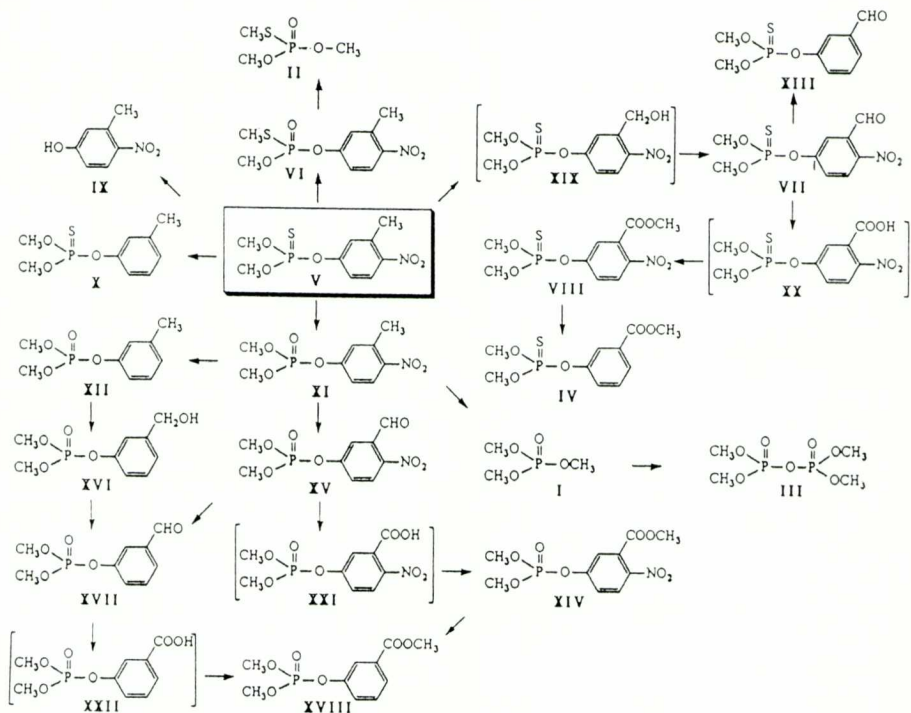


Figura 3. Esquema de la degradació del fenitrocion en solució en aigua-metanol 5:1 (v/v), segons Durand et al. [20].

quests compostos dona àcid dimetilditiofosfòric, llur oxidació pot donar els oxidervats com el malaoxon. Compostos com el fention, el disulfoton, el forat, que són tioèters, són oxidats a l'ambient a sulfòxids i posteriorment a sulfones (reacció 1c de la figura 2) abans que el sofre no sigui alliberat com a sulfat.

Algunes reaccions dels plaguicides al medi tenen interès especial. Per exemple, hom ha vist que les porfirines de Fe (procedents de la degradació de la clorofil·la en el sòl) i presents en tota matèria orgànica natural, viva o morta, intervenen en la conversió del DDT en DDD en condicions anaeròbies (incloses les presents en els fangs d'aigües residuals) [21]. Altres exemples de processos de degradació són els provocats pels sistemes enzimàtics endo- i exocel·lulars presents als sòls [22, 23], que tractem a l'epígraf següent i que tenen un interès particular perquè poden anar acompanyats de canvis importants del comportament microbiològic del sòl.

## REACCIONS EN EL SÒL

Entre les reaccions que hem qualificat d'interès especial cal esmentar les que tenen lloc entre alguns plaguicides i els components normals de la matèria orgànica del sòl [24].

Hom ha comprovat que quan s'utilitzen herbicides, les quantitats a aplicar o la freqüència d'aplicació necessàries són, a igualtat d'altres condicions i com a regla general, funció del contingut de matèria orgànica del sòl, tant més grans com més matèria orgànica hi hagi, és a dir, com més fosc sigui el color del sòl. Hom ha comprovat que els plaguicides són adsorbits per la matèria orgànica del sòl; aquesta té el potencial de promoure la degradació no biològica de molts herbicides, així com el de formar enllaços químics forts amb la molècula de l'herbicida o dels productes de la degradació parcial d'aquests pels microorganismes. Aquests processos poden augmentar la persistència del plaguicida al sòl, probablement en formes no perjudicials per a l'ambient; són, doncs, processos que tenen un paper clau en la destoxificació i la protecció del medi.

L'adsorció dels plaguicides per la matèria orgànica col·loidal del sòl (micelles d'àcids húmics o fúlvics) segueix una isoterma d'adsorció de Freundlich,  $x/m = K c^{1/n}$ , ( $x/m$  = quantitat adsorbida;  $c$  = concentració d'equilibri de la solució de plaguicida;  $K$  = constant de Freundlich;  $n$  = constant, ambdues constants són característiques de cada sistema estudiat). Per als compostos francament hidròfobs com són la majoria de plaguicides, l'adsorció als sòls segons isoterms de Freundlich compleix una condició addicional que és la que caracteritza l'anomenada "adsorció no polar": el quocient de la constant de Freundlich dividida pel tant per cent de carboni orgànic present al sòl dona una nova constant,  $K_{DC}$ , característica del compost adsorbit. Aquesta constant és directament proporcional al coeficient de partició d'aquest compost entre aigua i *n*-octanol. Una multitud de valors d'aquest coeficient es troben tabulats; aquests valors permeten de predir el comportament del plaguicida al sòl.

Els àcids fúlvics tenen un paper especial; degut a llur pes molecular més baix i a llur acidesa més alta són més solubles que els àcids húmics i poden actuar com agents transportadors de certs plaguicides en els sòls i en les aigües naturals; en virtut de llur alt contingut en grups funcionals poden catalitzar la descomposició química de certs herbicides. Catalitzen per exemple, la hidroxilació de les cloro-*s*-triazines (reacció del tipus de la 1a indicada a la figura 2) segons el mecanisme indicat a la figura 4 per a la cloroatrazina, i moltes altres reaccions, entre elles les de reducció del plaguicida en què l'àcid húmic mateix forneix els grups reductors.

Els aminoàcids del sòl poden catalitzar la hidròlisi dels esters organofosfòrics i la deshidrocloració del DDT i del lindane; les porfirines esmen-

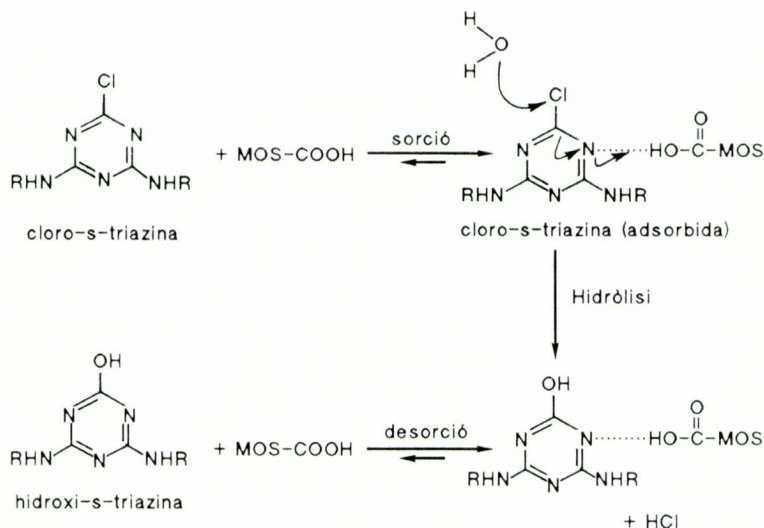


Figura 4. Mecanisme de la hidròlisi d'una clorotriazina catalitzada per adsorció a la matèria orgànica del sòl (MOS) [24].

tades abans catalitzen el pas del DDT a DDD. Ara bé, el màxim interès el tenen les reaccions per les quals els plaguicides s'uneixen químicament a la matèria orgànica del sòl i perden tota llur activitat en restar incorporats a les estructures moleculars dels àcids húmics [25, 26]. En alguns casos en què el plaguicida sofreix degradació parcial causada pels microorganismes del sòl o pels enzims presents [22], com la indicada per exemple a la figura 5, són els productes intermedis reactius d'aquesta degradació bioquímica els que s'incorporen a l'estructura húmica. En tots els casos, la reacció d'incorporació és d'un dels dos tipus següents [24]:

a) el plaguicida o el producte de la seva degradació parcial conté grups bàsics (generalment de nitrogen amínic) que reaccionen químicament amb els grups carbonil dels àcids húmics.

b) el plaguicida o el producte de la seva degradació parcial conté grups carbonil (o és un polifenol) i reacciona amb els grups amina presents en els àcids húmics.

Herbicides amb grups bàsics que reaccionen segons a) són les *s*-triazines; amb grups carbonil que reaccionen segons b) són els fenilcarbamat i les fenilurees (figura 6). Aquest processos de reacció de les *s*-triazines, i, típicament, de l'atrazina, amb els àcids húmics del sòl explicaria que es formessin estructures amb els grups funcionals -OH i -COOH dels àcids húmics. Una de les hipòtesis que hom ha formulat admet que les clorotriazines, i en especial l'atrazina, que és un dels compostos les

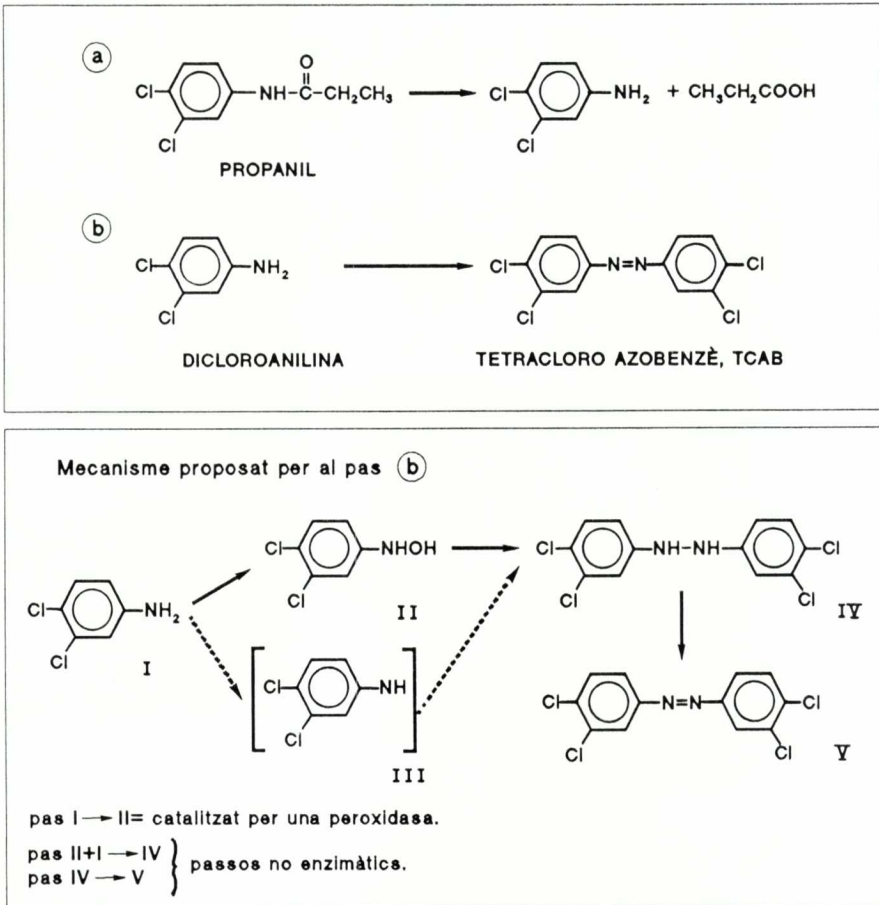


Figura 5. Transformació enzimàtica de l'herbicida propanil al sòl: hidròlisi del grup amida seguida de l'oxidació copulativa de l'amina [22].

interaccions del qual amb els àcids húmics del sòl han estat més estudiades, quedarien atrapades físicament enmig de l'estructura reticular dels àcids húmics. Aquest fet pot donar lloc fàcilment a una retenció més o menys permanent de l'atrazina, que constitueix l'anomenada contaminació permanent de l'atrazina. Tot això ha estat observat també al delta de l'Ebre, tal com mostra la figura 7, on hom pot observar com, transcorreguts nou o deu mesos després de l'aplicació, queda encara un residu permanent d'atrazina en el sòl. Molts autors han comentat que per tal que un sòl resti descontaminat d'atrazina cal un període de temps almenys de dos anys [6].

Cal fer referència al paper dels enzims del sòl en la química ambiental

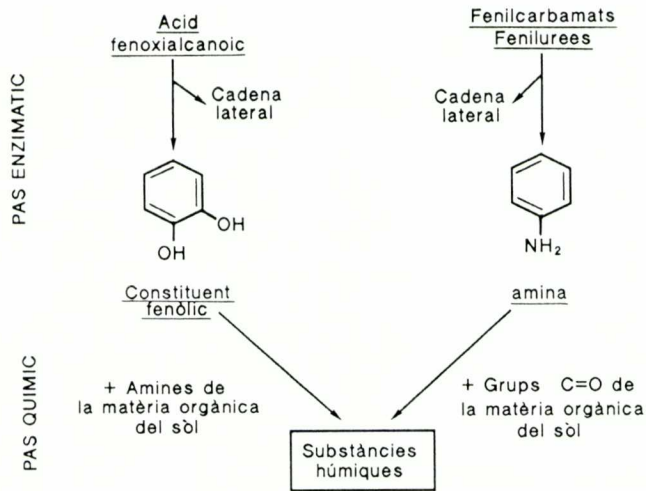


Figura 6. Mecanismes de la incorporació dels àcids fenoxialcanoics, els fenilcarbamats i les fenilurees a la matèria orgànica del sòl, mitjançant reaccions enzimàtiques i químiques [24].

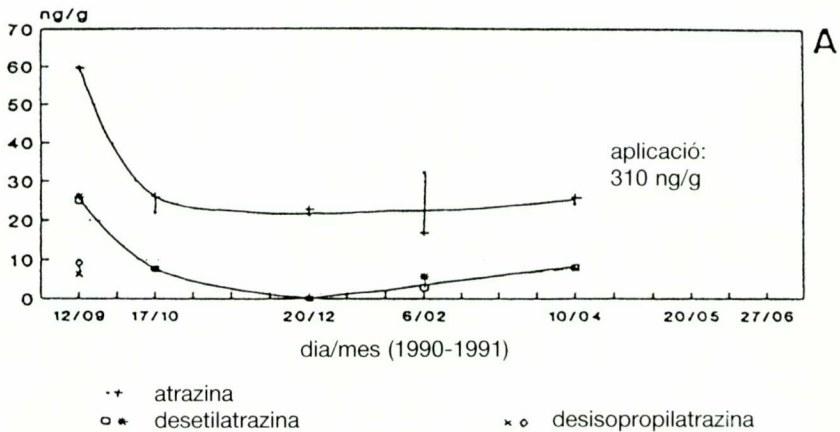


Figura 7. Evolució de la concentració d'atrazina, de desetilatrazina i de desisopropilatrazina en el sòl en funció del temps transcorregut des de la darrera aplicació [6].

dels plaguicides. Hom entén per enzims del sòl en sentit estricte una sèrie d'enzims extracel·lulars, algunes vegades estabilitzats contra les condicions adverses presents a la microestructura del sòl, independents fins a cert punt dels canvis que tinguin lloc en la població microbiana del sòl. És molt difícil, però, determinar inequívocament llur activitat sense interferència de la dels enzims intracel·lulars, i, generalment, quan hom parla



“d’enzims del sòl” hom es refereix a l’activitat enzimàtica acumulada. Han estat estudiats alguns exemples de l’acció dels enzims sobre els herbicides [22], els més ben coneguts essent el referit abans i indicat a la figura 5 de la hidròlisi de les fenilacilamides, dels fenilcarbamat i de les urees substituïdes per l’acció d’una arilacilamida present al sòl, que condueix a anilines clorosubstituïdes, i el d’oxidació d’aquestes per l’acció d’una peroxidasa (present a la rel del rave i a diversos foncs i bacteris) fins a donar cloroazobenzens i també triazens i altres polímers superiors. Sembla ésser que una fracció important de les cloroanilines es condensa amb els àcids húmics (segons reaccions del tipus a) indicat abans) i queda lligada al sòl en aquesta forma. Altres enzims hidrolítics, com diverses esterases, són responsables de la primera etapa de la degradació de plaguicides com malation, diclorvòs i mevinfòs, encara que cal remarcar que altres, com el malation i el dimetoat són resistents a aquests enzims. La malation esterasa del sòl és una esterasa carboxílica resistent als enzims proteolítics, insensible a inhibidors com els ions metàl·lics pesants, que provoca la hidròlisi del malation a un monoester segons una cinètica típica de Michaelis-Menten.

Ara bé, en tractar de l’acció dels enzims del sòl sobre els plaguicides és obligat de fer referència a la influència d’aquests sobre aquells. Els plaguicides tenen uns efectes directes sobre els enzims i uns d’indirectes. Dels primers, n’esmentarem un: la inhibició de la ureasa del sòl (important per la seva participació en l’assimilació d’adobs nitrogenats) pels herbicides que són urees substituïdes, com fenuron, monuron, diuron, neburon, siduron, les quals bloquegen l’enzim que s’addiciona al doble enllaç  $C=O$  de la urea. Dels efectes indirectes, que hom trobarà resumits a la figura 8, direm que són resultat de l’acció fisiològica del plaguicida sobre els organismes vius del sòl, inevitable si aquell, després de la seva aplicació, no és immediatament degradat pel conjunt de processos interactuants. Aquests efectes obliguen, durant els estudis per a la introducció de nous plaguicides, a perllongar el control dels sòls fins a un cert temps després que el plaguicida ha desaparegut, ja que, com que l’activitat enzimàtica del sòl s’ha acumulat al llarg del temps i reflecteix generacions anteriors de microorganismes, la inhibició o mort d’un grup d’aquests per l’addició d’un plaguicida, pot no produir cap modificació significativa de l’activitat enzimàtica fins molt més tard. El restabliment del nivell d’exoenzims probablement depèn de la recuperació i proliferació dels microbis rellevants, i de la incorporació dels enzims al material húmic sintetitzat de nou. Ha estat demostrada l’existència d’un defasatge com el descrit aquí entre la desaparició de l’herbicida 2,4-D i la recuperació de l’activitat de la ureasa que aquest inhibeix [23].

Precisament, aquests àcids fenoxialcanoics són exemples d’herbicides

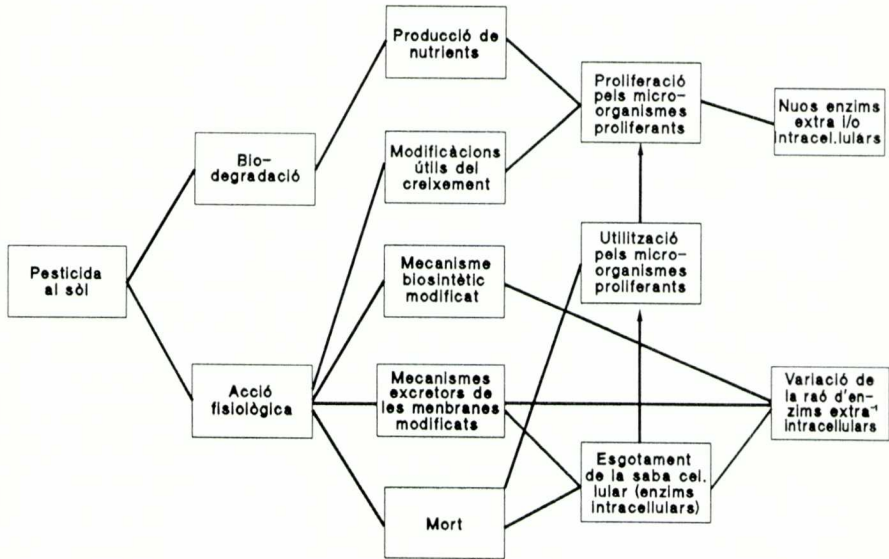


Figura 8. Esquema d'alguns efectes indirectes causats pels plaguicides sobre els enzims del sòl [22].

que sofreixen degradació microbiana donant polifenols que reaccionen segons reaccions del tipus b) indicat abans. Aquest és, indubtablement el mecanisme que ha permès que l'exèrcit dels Estats Units d'Amèrica aconseguís d'eliminar una part dels 8,3 milions de quilograms d'Herbicida Taronja (2,4-D, 2,4,5-T i TCDD) excedent de la guerra del Vietnam soterrant-lo a poca fondària als deserts d'Utah, a concentracions de l'1 al 4%. Després d'uns quinze mesos, el 83-88 % de l'herbicida havia estat metabolitzat [27].

Aquest és un exemple dels problemes que planteja l'eliminació de residus a escala industrial o la destoxificació del sòl de zones contaminades en casos d'accidents, com pugui ésser, per exemple, l'accident de Seveso (Itàlia) el 1976 [28], quan una explosió en una fàbrica de 2,4,5-triclorofenol va escampar TCDD en una àmplia extensió. Així mateix, l'accident de Basilea de 1986, que introduí al riu Rin quantitats molt importants d'una vintena de plaguicides diferents (òrgano-fosforats, derivats orgànics de mercuri i de zinc, dinitrofenols, halogenats, urees substituïdes i altres), posà de manifest diferències de comportament entre aquests [29] com a resultats de diferències de solubilitat, de susceptibilitat a la biodegradació, de sensibilitat a la hidròlisi i d'aptitud a ésser adsorbits o fixats químicament als sediments. Mentre que uns plaguicides eren lixiviat riu avall fins a llur destrucció (per biodegradació, com fou el cas del disulfoton, del

tiometon, del fenitrocion, del paration, de l'etimfòs, del captafol, o bé per hidròlisi, com el quinalfòs, el diclorvòs i els plaguicides de zinc) o fins a llur evacuació al mar (com l'oxadixil, el propetamfòs, el DNOC, el metoxuron, pràcticament intransformats els dos primers, lleuement fotodegradats els dos últims), altres foren fortament adsorbits i restaren retinguts llargament als sediments (com l'endosulfan, l'hidròxid d'etoxiethylmercuri, l'acetat de fenilmercuri). Aquests foren causa del retard que es produí en la recuperació de la normalitat biològica de la flora i la fauna del riu.

Les operacions d'eliminació dels plaguicides dels sòls o de destoxificació d'aquests s'han realitzat per mitjans químics (hidròlisi àcida o bàsica, oxidació o reducció, fixació, extracció per solvents, cloròlisi), físics (incineració –cas del DDT–, injecció en pous, soterrament al sòl) o biològics (incorporació als sòls, fangs activats, tractament enzimàtic) [30].

#### PROBLEMES I SOLUCIONS A L'ÚS DE PLAGUICIDES

Els plaguicides plantegen un problema agut a la humanitat, que fou formulat clarament per J. J. Wilson: “L'agricultura ha de mantenir la seva productivitat i l'ha d'augmentar progressivament per tal d'alimentar el nombre creixent d'habitants del món. No ens podem permetre perdre, consumida per les plagues i malalties, una fracció tan important del subministre mundial d'aliments. Al mateix temps, amb més i més pobladors, la necessitat de protegir l'ambient en front de la pol·lució esdevé més i més aguda” [31].

Una gran part dels problemes creats pels plaguicides procedeix del caràcter indiscriminat de llur aplicació, que és causa que una fracció important del que és aplicat passi a l'aire, caigui al sòl o a l'aigua, o ataquí espècies diferents d'aquelles a les quals anava dirigit. Una manera de resoldre aquests problemes seria amb millores substancials dels procediments d'aplicació (per exemple, alliberament controlat del plaguicida a partir de polímers biodegradables o degradables per l'aigua) o amb la substitució dels plaguicides per altres procediments de lluita contra les plagues, com podrien ésser: desenvolupament de varietats més resistents dels vegetals conreats, alliberament controlat de paràsits depredadors d'insectes, inducció química o radioactiva de l'esterilitat dels insectes, ús de sexe-atraients o altres feromones, i altres [32]. No es preveu entre els experts que cap d'aquests procediments arribi a desplaçar els plaguicides, ni tan sols a disminuir el seu consum d'una manera significativa, almenys durant el decenni vinent.

Com hem dit, només una fracció petita del plaguicida aplicat al camp arriba a l'animal al qual anava dirigit. Molta part queda sobre les fulles i cau al sòl, llocs d'on és rentat per les aigües, que l'arrossegueuen. Una altra

fracció passa a l'atmosfera en estat de vapor, no solament quan és aplicat com spray sinó també per volatització a partir de les fulles i del sòl. A l'atmosfera, el plaguicida o els seus productes de degradació entren a formar part de l'aerosol estable, i aquest contribueix a la seva dispersió. El plaguicida és eliminat de l'atmosfera per diversos mecanismes [26]: a) rentat per la pluja, b) per deposició dels aerosols prèvia aglomeració o condensació, c) per difusió a través de la superfície aire/mar, i d) per degradació química (oxidat, en principi, pels radicals hidroxil) o fotoquímica. D'aquestes quatre rutes d'eliminació, la pluja és, probablement, la més eficaç. En els bons temps de l'ús indiscriminat del DDT hom estimà que la pluja treia de l'atmosfera  $2 \cdot 10^{10}$  grams de DDT per any, que anaven a parar principalment als mars (el temps de residència atmosfèrica del DDT, avaluat en 40-50 dies, permet la seva dispersió per la troposfera de tot un hemisferi fins a assolir-hi una concentració homogènia). Als mars, el DDT es concentra als lípids del plàncton superficial, i la seva transferència vers les aigües profundes i els sediments és lenta, i té lloc probablement juntament amb la sedimentació general del carboni orgànic. Un càlcul realitzat el 1971 assenyalava que dels vint milions de tones de DDT que en aquella data havien estat fabricades des de 1947, al menys un 25% havien passat als oceans, on el 0,1% (és a dir, vint mil tones) s'havia incorporat al biota marí.

NOTA: Els noms emprats en aquest article per a designar els plaguicides que s'hi esmenten són els recomanats a les **Guies** [33] publicades pel Departament d'Agricultura de la Generalitat de Catalunya, o bé han estat adaptades seguint les bases de Barberà i Alegret [34].

## BIBLIOGRAFIA

1. F. A. GUNTHER: "Pesticide residues in the total environment: reliable detection and determination, mitigation, and legislative control and surveillance programmes", a: IUPAC: *The Chemical Control of the Human Environment*, Butterworths, Londres, 1970. pp. 355-376.
2. IUPAC Commission on Agrochemicals: "Recommended approach to the evaluation of the environmental behaviour of pesticides" (IUPAC reports on pesticides, 24), *Pure and Applied Chemistry*, 80, 902-932 (1988).
3. D. J. MUNCH i C.P. FREBIS: *Environ. Sci. Technol.*, 26, 921 (1992).
4. M. ALEXANDER: *Proc. Soil Sci. Amer.*, 29, 1 (1965).
5. D. BARCELÓ, M. SOLÉ, G. DURAND i J. ALBAIGÉS: *Fresenius J. Anal. Chem.*, 339, 676 (1991).
6. G. DURAND i D. BARCELÓ: *Toxicol. Environ. Chem.*, 36, 225 (1992).
7. W. Y. SUNTIO SHIU, D. MACKAY, J. N. SEIBER i D. GLOTFELTY: *Reviews Environ. Contam. Toxicol.*, 103, 1 (1988).

8. N. SETHUNATHAN, T. K. ADHYA, S. BARIK i M. SHARMILA, a: *Pesticide Transformation Products*. American Chemical Society Symposium Series, 459 (L. Somasundaram i J. R. Coats, eds.). Washington, 1991. pp. 43-60.
9. F. D. SNELL i L. S. ETTRE (eds.): *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Wiley-Interscience, Nova York, 1974. a) L. Lykken: "Pesticides", Vol. 19, p. 578; b) B. G. Tweedy, J. A. Ross i G. A. Bozarth: "Fumigants", vol. 13, p. 176; c) B. G. Tweedy i C. Loeppki: "Fungicides", vol. 13, p. 198.
10. C. RAPPE: "Chloroaromatic compounds containings oxygen", a O. Hutzinger (ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, 1982, vol. 3A, pp. 157-179.
11. W. J. STORK: *Chem. and Eng. News*, 65 (núm. 46), 35 (1987).
12. M. FIELDING, D. BARCELÓ, A. HELWEG, S. GALASSI, L. TORSTENSSON, P. VAN ZOONEN, R. WOLYTER i G. ANGELETTI: *Pesticides in ground and drinking water*, Water Pollution Research Report 27, Commission of the European Communities, Brussel·les, Bèlgica, 1992, 136 pàgs.
13. M. F. KOVACS, Jr.: "EPA guidelines on environmental fate", *Residue Reviews*, 85, 3 (1982).
14. A. E. MCCANN i D. R. CULLIMORE: "Influence of Pesticides on the soil algal flora", *Residue Reviews*, 72, 1 (1979).
15. R. A. HORNE: "*The Chemistry of Our Environment*", Wiley-Interscience, Nova York, 1978. pp. 614-615.
16. J. E. WOODROW, D. G. CROSBY i J. N. SEIBER: "Vapor-phase photochemistry of pesticides". *Residue Reviews*, 85, 111 (1982).
17. J. R. COATS, a: *Pesticide Transformation Products*. American Chemical Society Symposium Series, 459 (L. Somasundaram i J. R. Coats, eds.). Washington, 1991. Cap. 2: *Fate and significance in the environment*. pp.
18. Th. D. INCH: "The biological importance of organophosphorus compounds containing a carbon-phosphorus bond", a: R. Porter i D. W. Fitzsimons (eds.), "Phosphorus in the Environment, its chemistry and biochemistry" (Ciba Foundation Symposium 57). Elsevier, Amsterdam, 1978. pp. 135-153.
19. D. A. LASKOWSKI, R. L. SWANN, P. J. MCCALL i H. D. BIDLACK: "Soil degradation studies", *Residue Reviews*, 85, 139 (1982).
20. G. DURAND: Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona (1992).
21. I. J. HIGGINS i R. G. BURNS: "*The Chemistry and Microbiology of Pollution*", Academic Press, Londres, 1975. Cap. 2: "Pesticides", pp. 7-62.
22. S. CERVELLI, P. NANNIPIERI i P. SEQUI: "Interactions between agrochemicals and soil enzymes", a: R. G. Burns (ed.): "*Soil Enzymes*", Academic Press, Londres, 1978. Cap. 7, pp. 251-293.
23. R. G. BURNS: "Enzyme activity in soils, some theoretical and practical considerations", a: R. G. Burns (ed.): "*Soil Enzymes*", Academic Press, Londres, 1978. Cap. 8, pp. 295-339.
24. F. J. STEVENSON: "*Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*". Wiley, Nova York, 1982. (Chapter 17: "Organic Matter Reactions involving Pesticides in Soils". pp. 402-419.

25. G. G. CHAUDRY: "Interactions of Humic Substances with Environmental Chemicals", a: O. Hutzinger (ed.), "*The Handbook of Environmental Chemistry*", Springer, Berlin, 1982, Vol. 2B, pp. 101-128.
26. S. DAGLEY: "Biodegradation and biotransformation of pesticides in the earth's carbon cycle", *Residue Reviews*, 85, 127 (1982).
27. D. J. HANSON: *Chem. and Eng. News*, 65 (45). 7 (1987).
28. G. H. EDULJEE: *Chemistry in Britain*, 24 (12), 1223 (1988).
29. P. D. CAPEL, W. GIGER, P. REICHERT i O. WANNER: *Environ. Sci. Technol.*, 22, 992 (1988).
30. D. M. MUNNECKE: "Chemical, physical, and biological methods for the disposal and detoxification of pesticides", *Residue Reviews*, 70, 1 (1979).
31. G. W. WILSON: *Science*, 168, 1419 (1979).
32. R. ALBAJES: "Protecció vegetal i ecologia aplicada", *Revista de Catalunya*, 29, 57 (1989).
33. a) Anòn.: *Guia de productes Fitosanitaris, 1992*, Generalitat de Catalunya, Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca, Barcelona 1984. 216 pàgs.;  
b) Anòn.: *Guia d'Herbicides i Fitoreguladors, 1987*, Generalitat de Catalunya, Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca, Barcelona 1988. 146 pàgs.
34. C. BARBERÀ i S. ALEGRET: Miscel·lània Enric Casassas. Universitat Autònoma de Barcelona, 1991. pp. 41-43.