

Principales parámetros para el estudio del comportamiento de los plaguicidas

Juan Ignacio CABALLERO GARCÍA DE VINUESA

En el presente trabajo se analizan dos modelos recientemente desarrollados para el estudio del comportamiento de los plaguicidas. A partir de estos modelos se estudian los parámetros físico-químicos más relevantes, así como, los valores de los mismos entre los que suelen oscilar, con el fin de tener un «punto de referencia» acerca del futuro comportamiento de los plaguicidas.

Juan Ignacio CABALLERO GARCÍA DE VINUESA. Doctor Ingeniero Agrónomo. Servicio de Protección de los Vegetales. Consejería de Agricultura y Pesca. Junta de Andalucía.

INTRODUCCION

Hoy día se acepta generalmente la necesidad de la utilización de plaguicidas en la agricultura moderna e incluso en la salud pública, sin embargo, existe una seria preocupación acerca del impacto ambiental que su utilización provoca.

Como consecuencia de esto se están desarrollando serios esfuerzos para:

- Minimizar los riesgos para la salud y el medio ambiente.
- Maximizar los beneficios derivados de su empleo.
- Mejorar los métodos de lucha contra los parásitos (métodos de control integrado).

La industria debe desarrollar compuestos menos persistentes, no acumulativos y más selectivos. Sin embargo, esto está conduciendo a un desarrollo más lento y más costoso de nuevos productos.

Los gobiernos, por su parte, han emprendido, principalmente, tres tipos de acciones:

- Corrección del mal uso de los plaguicidas mediante la formación del personal que ha de utilizarlos.

- La prohibición de ciertos tipos de compuestos, tales como el DDT, los del grupo aldrin-toxafeno y los mercuriales.
- Y el establecimiento de controles más estrictos sobre el uso de algunos insecticidas organofosforados y herbicidas del grupo de los fenoxiacéticos, por ejemplo.

GENERALIDADES

Método de evaluación del impacto ambiental

Para la evaluación del impacto ambiental se han propuesto diversos métodos que, en general, pueden clasificarse en dos grupos: métodos cualitativos y cuantitativos.

Los métodos cualitativos, como los de la matriz de impacto de LEOPOLD, constituyen un primer esbozo de la cuestión, que permite una clasificación de los impactos, de la que puede deducirse la necesidad de estudios más detallados de los mismos, por su gravedad o importancia.

Los métodos cuantitativos, que son a los que nos referiremos ahora, permiten, me-

dian­te fórmulas matemáticas, analizar cuantitativa­mente la magnitud del impacto.

Descripción sintética de los procesos que tienen lugar como consecuencia de la aplicación de plaguicidas

Cuando se aplica un plaguicida tiene lugar primeramente un proceso de contaminación atmosférica por deriva mecánica y por evaporación y difusión durante el trayecto que recorre el producto desde la boquilla hasta el suelo.

La deriva mecánica, que consiste en el transporte de gotas (pulverización) o de partículas de polvo (espolvoreo) por la acción del viento, puede ser de dos tipos:

a) La deriva directa producida por la componente horizontal del viento durante el proceso de aplicación.

b) La deriva indirecta producida por la turbulencia atmosférica y las corrientes convectivas o térmicas ascendentes.

La deriva mecánica directa produce, tanto en el caso de aplicaciones sólidas como líquidas, el desplazamiento del producto a escasa distancia del objetivo. Más importante es, en el caso de aplicaciones sólidas, la deriva mecánica indirecta.

La deriva mecánica indirecta, en el caso de aplicaciones líquidas, si mantiene la gota durante mucho tiempo en suspensión, puede originar la evaporación total de la misma y entonces lo verdaderamente importante son los fenómenos de la tercera deriva por evaporación y difusión. Esta tercera deriva, durante la aplicación, tiene mayor importancia en las aplicaciones líquidas que en las sólidas, en las que este fenómeno apenas reviste interés.

Con posterioridad, una vez que el producto alcanza su objetivo, tiene lugar una *contaminación local* de la superficie objeto del tratamiento inmediatamente después, comienzan los procesos de *contaminación re-*

mota, por movilidad, y de *degradación* o, en su caso, de *acumulación*, cuando la persistencia y la aplicación continuada lo permiten.

La contaminación remota tiene lugar por dos vías: el aire y el agua. Por la primera, por un proceso de volatización y difusión del producto y su posterior transporte por el viento se produce un proceso de contaminación atmosférica. Por la segunda, el producto, en principio situado sobre la superficie tratada (suelo-planta), es transportado por el agua de lluvia y/o de riego contaminando, por percolación, el suelo, por adsorción de sus coloides, y las aguas subterráneas, y, por escorrentía, la erosión de partículas coloidales contaminadas provoca, más que por disolución en esas aguas, el transporte del producto a zonas remotas.

En definitiva, los procesos que tienen lugar y que, posteriormente analizaremos, son los siguientes (fig. 1):

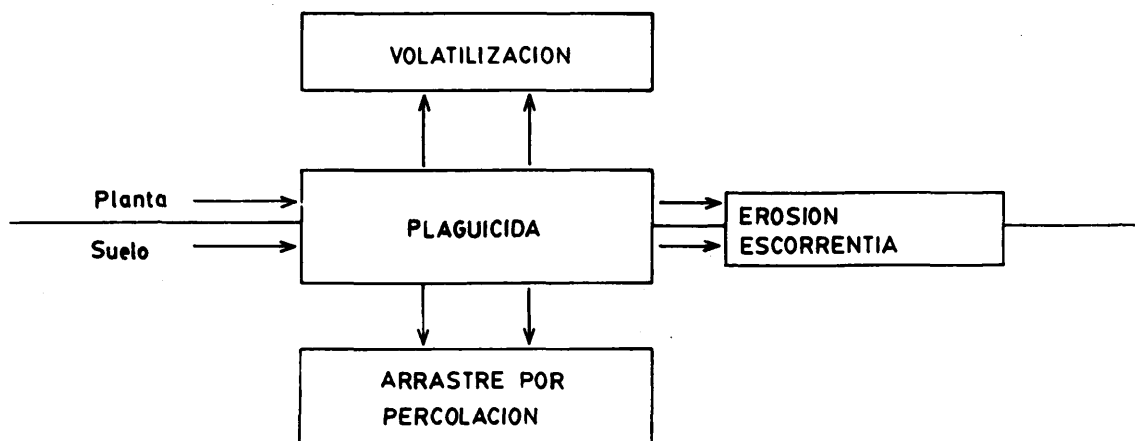
- Volatización y difusión de productos.
- Transporte por percolación y escorrentía a partir del producto absorbido por los coloides del suelo y disuelto en el agua.
- Y la acumulación/degradación del producto que tiene lugar por medios químicos, biológicos, lumínicos, etc.

Clasificación de los parámetros a tener en cuenta

Para cualquier modelo que pretenda construirse con el fin de analizar el comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente, podríamos clasificar los parámetros necesarios en los siguientes grupos:

- Parámetros mecánicos de la aplicación, como pueden, ser:
 - Medio de aplicación: aéreo (avión-helicóptero) o terrestre.
 - Altura del tratamiento.
 - Tamaño de la gota en pulverizaciones

FORMAS DE CONTAMINACION REMOTA



o de las partículas en las aplicaciones sólidas.

- Cantidad de productos por unidad de superficie.
- Parámetros físico-químicos de la formulación y de la materia activa a los que nos dedicaremos especialmente hoy.
- Parámetros meteorológicos durante la aplicación y, con posterioridad a ella, durante el período de estudio, como son:
 - Temperatura.
 - Pluviometría.
 - Humedad relativa.
 - Velocidad y dirección del viento.
 - Estabilidad atmosférica y turbulencia.
- Parámetros edafológicos, que podríamos dividir en:
 - Físicos, como textura, densidad, etc.
 - Físico-químicos, como pH, capacidad de cambio, etc.
 - Propiedades coloidales (arcillas, coloides orgánicos y complejos).
- Y, finalmente, hay que distinguir un último grupo de parámetros biológicos como: DL 50, CL 50, etc., que permiten evaluar los riesgos para la fauna y la flora, terrestre y acuicola.

MODELOS DESARROLLADOS PARA EL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS PLAGUICIDAS

Antecedentes

Recientemente (1983) ELLIOTT, J. G. y WILSON, B. J. en Inglaterra han editado una publicación como resultado de los trabajos desarrollados dentro de un Comité Técnico de The British Crop Protección Council como consecuencia de los daños producidos por la deriva de herbicidas sobre cultivos sensibles y en la que se analiza la influencia de las condiciones meteorológicas sobre la eficiencia y la seguridad en la aplicación de plaguicidas. Con anterioridad, nosotros mismos, y, como consecuencia de la misma problemática, habíamos desarrollado un trabajo (no publicado) en el mismo sentido.

Estos trabajos han puesto de manifiesto la importancia, en el caso de plaguicidas con baja tensión de vapor (como es el caso de ciertos herbicidas hormonales), de lo que hemos dado en llamar la tercera deriva, que, como hemos dicho, tiene lugar por evaporación y difusión a partir de la superficie tratada una vez que el producto ha alcanzado

su objetivo. La proporción de plaguicida aplicado que puede dejar posteriormente la superficie tratada, como vapor, depende de muchos factores, pero puede alcanzar más del 40% en un período de pocas horas en el caso de ésteres volátiles de 2-4 D cuando se usa en las típicas condiciones de verano en las praderas canadienses (MAYBANK *et al.*, 1978).

Más reciente (1984), TROESTER, S. J. *et al.*, han desarrollado un modelo que permite estudiar la evolución de los plaguicidas en el suelo. Este modelo parte del momento en que el producto ha alcanzado su objetivo y, en cierta manera, éste y el anterior podrían considerarse complementarios para estudiar, en conjunto, los fenómenos que tienen lugar como consecuencia de la aplicación de plaguicidas.

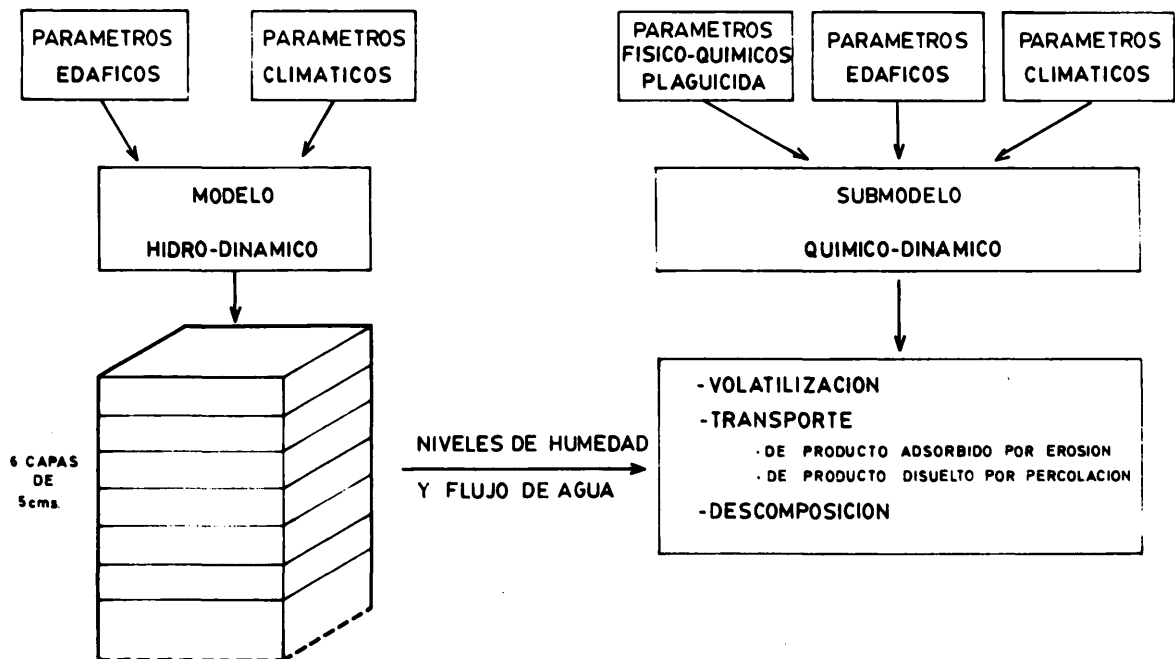
El modelo de TROESTER *et al.*

Conceptualmente el modelo consta de dos partes, el modelo hidrológico y los submodelos químico-dinámicos. Como modelo hidrológico emplea el llamado programa SIMBAL (DALE *et al.*, 1979) de la Universidad de Purdue, que permite calcular el flujo de humedad entre las capas del suelo y sirve de datos de entrada para los submodelos químico-dinámicos.

El modelo simula las variaciones diarias de la concentración de plaguicida expresada en peso por unidad de volumen ($\mu\text{g./cm.}^3$) dividiendo el perfil del suelo en seis capas de 5 cm. de espesor de forma que considera en total una profundidad de 30 cm. (fig. 2).

Diariamente se hace el balance de la concentración de plaguicida en las distintas

MODELO DE TROESTER *et al.*



— GRAFICO DE TROESTER *et al.* modificado (1.1984)

capas del suelo mediante las siguientes fórmulas:

— Capa 1:

$$C(t) = C(t-1) + C_x(t) - C_d(t) - C_n(t) - R_a(t) - R_s(t)$$

— Capas 2-6:

$$C(t) = C(t-1) + C_x(t) - C_d(t) - C_n(t)$$

en donde:

$C(t)$ = concentración total de plaguicida en la capa el día t ($\mu\text{g./cm.}^3$).

$C_x(t)$ = cantidad de plaguicida añadido el día t por aplicación directa o liberación controlada ($\mu\text{g./cm.}^3$).

$C_d(t)$ = cantidad de plaguicida degradado durante el día t ($\mu\text{g./cm.}^3$).

$C_n(t)$ = cambio neto en la concentración de plaguicida debida al transporte de producto el día t , incluyendo la volatilización de la capa 1 ($\mu\text{g./cm.}^3$).

$R_a(t)$ = cantidad de plaguicida absorbido, perdido por percolación, durante el día t en la capa 1 ($\mu\text{g./cm.}^3$).

R_s = cantidad de plaguicida disuelto, perdido or percolación, durante el día t en la capa 1 ($\mu\text{g./cm.}^3$).

Como se ve el modelo no hace más que efectuar un balance de los tres fenómenos que tiene lugar: volatilización, transporte por percolación y degradación del producto. El problema está en la evaluación correcta de cada uno de estos tres fenómenos.

Volatilización

El producto, una vez que ha alcanzado su objetivo, se distribuye entre la planta y el suelo por lo que, como claramente se comprende, no pueden hacerse fácilmente predicciones sobre la tasa de volatilización en situaciones prácticas. Lo mejor es predecir un orden de magnitud del fenómeno que represente el máximo que tendría lugar para cualquier compuesto en condiciones normales de uso y aceptar que, en realidad, la tasa de volatilización es probablemente menor que la cantidad calculada.

El modelo que comentamos utiliza para evaluar las pérdidas por evaporación el método propuesto por MAYER *et al.* (1974) que, a su vez, utiliza la fórmula de CRANK (1956) para evaluar la evaporación desde una superficie.

HAMAKER, J. W. (1972) considera que una estimación más segura podría obtenerse a partir de la pérdida de agua por evaporación. En la misma línea HARTLEY & GRAHAM-BRYCE (1980) sugieren una fórmula basada en la suposición de que:

$$\text{Volatilización } (\alpha) = \frac{\text{presión de vapor } (p)}{\sqrt{\text{Peso molec. } (M)}}$$

si se compara la tasa de volatilización de plaguicida con la del agua y se supone que la unidad de superficie pierde C_w ($\mu\text{g. de agua/cm.}^2$ y día) entonces la tasa de volatilización de pesticida estaría dada por la expresión:

$$C_v = \frac{2 \cdot p_p \sqrt{M_p} \times (C_w)_v}{p_w \sqrt{M_w}} \quad (\mu\text{g./cm.}^2 \text{ y día})$$

ELLIOT, J. G. y WILSON, B. J. (1983) estiman que, en un día de verano en Inglaterra con una humedad relativa del 50%, una hectárea de suelo húmedo pierde, aproximadamente, 30 toneladas de agua/día. HARTLEY & GRAHAM-BRYCE estimaron en 14 toneladas de agua/día las mismas pérdidas, basados en una condiciones medias que incluían superficies secas. En la fórmula anterior:

p_p = presión de vapor del plaguicida que varía dentro del rango normal de temperatura ambiente, aproximadamente, en un 5%/°C. (mm. de Hg).

p_w = presión de vapor del agua a la temperatura considerada (mm. de Hg.).

M_p = peso molecular del plaguicida.

M_w = peso molecular del agua=18.

$(C_w)_v$ = pérdida de agua por evaporación por unidad de superficie ($\mu\text{g./cm.}^2$) que, de acuerdo con lo anterior, oscila de $1,4 \times 10^5 \div 3,0 \times 10^5 \mu\text{g./cm.}^2$ por lo que tendríamos en definitiva:

$$C_v = 6,6 \times 10^4 \div 1,4 \times 10^5 \frac{p_p}{p_w} \sqrt{M_p}$$

La presión de vapor de un plaguicida a 20° G. puede variar desde un valor tan bajo como $6,1 \times 10^{-9}$ mm. de Hg. para la simazina hasta un valor de 1.380 mm. de Hg. para el bromuro de metilo.

Analícemos a continuación los órdenes de magnitud que resultan para un ester ligero del 2-4 D y una simazina a 20°G., siendo la tensión del vapor de agua a esa temperatura $p_w=17,51$ mm. de Hg.

Plaguicida	M_p	p_p mm. de Hg.	C_v ($\mu\text{g.}/\text{cm.}^2 \times \text{día}$)	
			Mín.	Máx.
Ester u-butil . .				
2,4 D	278	$1,5 \times 10^{-4}$	9,4	19,9
Simazina	202	$6,1 \times 10^{-9}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$8,1 \times 10^{-4}$

Las dosis de aplicación de los plaguicidas varían ampliamente desde unos pocos de gramos a varios kilogramos por hectárea. Una dosis inicial de 1 kg. de plaguicida por hectárea daría un depósito inicial de $10 \mu\text{g.}/\text{cm.}^2$, por lo que observando el cuadro anterior puede comprenderse la importancia de las pérdidas por volatilización. Así, para una dosis de 1 kg./ha., el 2-4 D tardaría de 12 a 24 horas en perderse por volatilización, mientras que la simazina a la misma dosis tardaría de 3,4 a 7,2 años en volatilizarse.

Transporte del producto

El modelo que comentamos tiene en cuenta:

— La pérdida de plaguicida adsorbido a las partículas de suelo en la primera capa del mismo como consecuencia de la erosión.

— Y la pérdida de plaguicida disuelto en el agua del suelo como consecuencia del flujo de agua entre las distintas capas de suelo.

El modelo considera despreciable el movimiento del plaguicida por difusión gaseosa entre las distintas capas del suelo, lo cual

constituye una limitación del mismo como luego comentaremos.

A falta de un submodelo que proporcione el plaguicida absorbido por la planta, el modelo no tiene tampoco en cuenta esta cuestión. Sin embargo, si el plaguicida no es sistémico, este aspecto carece de importancia y, en todo caso, el modelo podría mejorarse introduciendo un nuevo submodelo que lo tuviera en cuenta explícitamente para no sobrevalorar la cantidad de plaguicida que permanece en contacto con el suelo.

Finalmente, para tener en cuenta, los fenómenos de ascensión por capilaridad a partir del plaguicida acumulado en las capas situadas por debajo de los 30 cm. (las capas consideradas), se supone que la concentración en la capa situada inmediatamente por debajo de esta profundidad es el resultado de extrapolar las concentraciones de las capas 5 y 6. Es decir, en la capa límite de los 30 cm. de profundidad la concentración es igual a la de capa 5. La diferencia entre las de la capa 6 y 5.

PERDIDAS DE PLAGUICIDA ABSORBIDO EN EL SUELO POR EROSION HIDRICA

Las pérdidas producidas por las aguas de escorrentía son casi siempre sólo un pequeño porcentaje de las cantidades presentes. Las pérdidas crecen, sobre todo, en el caso de plaguicidas fuertemente adsorbidos a las partículas de suelo por erosión (GORING, C. A. I., 1972).

El modelo que venimos comentando prescindiendo de las pérdidas por disolución en las aguas de escorrentía que, como hemos dicho, tiene poca importancia y calcula las pérdidas como el producto de la cantidad de suelo perdida diariamente por erosión por la concentración de plaguicida absorbida en la capa superficial.

La cantidad de suelo perdido se evalúa mediante la ecuación Universal de Pérdida de Suelo (USL) (WISCHMEIER y SMITH, 1965, 1978) para el caso de lluvias diarias.

De esta forma resulta que la pérdida de plaguicida absorbido por erosión de la capa superior de suelo viene dada por la fórmula:

$$R_a = \frac{0,0225 A_1}{5 \rho} C_a \text{ (}\mu\text{g./cm.}^3\text{)}$$

donde:

A_1 = cantidad de suelo perdido en tm./acre (0,0225 g./cm.²).

ρ = densidad aparente del suelo (g./cm.³).

C_a = concentración de plaguicida adsorbido ($\mu\text{g./cm.}^3$).

Y, a partir de la ecuación de absorción de FREUNDLICH, tendremos:

$$\frac{C_a}{\rho} = K_f \cdot C_s^{1/n}$$

en la que:

K_f = coeficiente de adsorción de FREUNDLICH.

$1/n$ = pendiente de la recta representativa de la intensidad de la adsorción. Generalmente, se acepta un valor unitario y, en este caso $K_f = K_d$, siendo el coeficiente de distribución por adsorción ($\mu\text{g./gramo}$ de suelo por $\mu\text{g./cm.}^3$ de solución), ya que:

$$K_d = \frac{C_a/\rho}{C_s}$$

C_s = Concentración del plaguicida en solución ($\mu\text{g./cm.}^3$).

Por todo ello, la cantidad de plaguicida arrastrada por la erosión se puede computar por la ecuación.

$$R_a = 0,0045 A_1 \cdot K_f \cdot C_s$$

La concentración de plaguicida en solución se puede calcular mediante la ecuación de LEISTRA y DEKKERS (1977):

$$C_s = \frac{C'}{\theta + \rho \cdot k_p} \approx \frac{C'}{\theta + \rho \cdot K_f}$$

donde:

C' = cantidad total de plaguicida en el suelo al principio del día ($\mu\text{g./cm.}^3$).

θ = fracción volumétrica de agua en el suelo ($\text{cm.}^3/\text{cm.}^3$).

ρ = densidad aparente del suelo (g./cm.³).

K_f = coeficiente de partición sólido/líquido ($\mu\text{g./g.}$ de suelo/ cm.^3 de agua).

En definitiva, resulta la siguiente fórmula:

$$R_a = 0,045 \cdot A_1 \cdot K_f \cdot \frac{C'}{\theta + \rho \cdot K_f}$$

en la que el único parámetro propio del plaguicida es el coeficiente de adsorción de FREUNDLICH que puede determinarse mediante la siguiente ecuación de regresión propuesta por FELSOT y DAHM (1979):

$$\ln K_f = 0,915 \ln M_0 + 1,397 \ln S_w^{-1} - 0,031 [P] + 25,108$$

$$K_f = 8,02 \times 10^{10} \frac{S_w^{-1,397}}{e^{0,031 [P]}} \cdot M_0^{0,915}$$

en donde:

S_w = solubilidad del plaguicida en agua (n mol./mL.).

[P] = «paracoro» del plaguicida que es un índice teórico del volumen molar del plaguicida y corresponde al volumen de un mol cuando su tensión superficial es la unidad.

$$[P] = M \cdot c^{1/4} = M \cdot \frac{\sigma^{1/4}}{\rho - \rho_0} \approx M \frac{\sigma^{1/4}}{\rho} = V_m \sigma^{1/4} \text{ cuando } \rho \gg \rho_0$$

El paracoro de una molécula es la suma de los paracoros de sus átomos teniendo en cuenta los caracteres estructurales de la misma. Es, por tanto, una propiedad aditiva y constitutiva.

Átomos	Paracoros	Enlaces	Paracoros
H	17,1	=	23,2
C	4,8	≡	47,1
N	12,5	∞	6,1

$$[P] = \sum [P] \text{ átomos} + \sum [P] \text{ enlaces.}$$

QUAYLE (1953) proporciona las tablas y explicaciones necesarias para calcularlo en cada caso.

M_0 = porcentaje de materia orgánica en el suelo.

PERDIDAS DE PLAGUICIDA POR PERCOLACION

El flujo de plaguicida de una capa a otra se calcula como el producto de agua transferida por día y la concentración de la capa contigua de que procede.

Arbitrariamente, el modelo supone que la concentración potencial en el agua de lluvias es de un 25% de la concentración inicial de la solución en equilibrio, resultando para la capa superior:

$$R_s = 0,25 C_s' \cdot \frac{\theta r}{50 \theta''} \text{ (}\mu\text{g./cm.}^3\text{)}$$

donde:

R_s = pérdida de plaguicida en fase líquida por cm.^3 de suelo de la capa 1.

θr = volumen percolado computado por SIMBAL (mm./cm.^2).

θ'' = fracción volumétrica de agua en la capa 1 durante la lluvia ($\text{cm.}^3/\text{cm.}^3$) que se transforma en mm. por 5 cm. de espesor de la capa.

Y calculando C_s' por la ecuación de LEISTRA y DEKKERS (1977) para θ'' , resulta finalmente:

$$R_s = \frac{5 \times 10^{-3} C' \cdot \theta r}{\theta'' (\theta'' + \rho \cdot K_f)}$$

Degradación del producto

Hay dos tipos de degradación: biológica y no-biológica (química, lumínica, etc.). Los constantes cambios biológicos del suelo hacen cambiar constantemente la velocidad de la reacción de descomposición de un plaguicida en el suelo. De aquí, la dificultad de establecer un modelo matemático que englobe todos los fenómenos.

Los factores que fundamentalmente afectan la velocidad de descomposición son: la concentración, la temperatura, el pH, la humedad del suelo, el grado de adsorción y el contenido en materia orgánica entre otros.

Existen todo tipo de leyes para expresar la

cinética de la descomposición, pero fundamentalmente se emplean dos tipos:

— La ley potencial:

$$v = \frac{dc}{dt} = -\lambda \cdot c^n$$

donde:

λ = constante de velocidad.

c = concentración.

n = orden de la reacción.

t = tiempo.

— Y, la ley hiperbólica:

$$v = \frac{dc}{dt} = \frac{\lambda_1 c}{\lambda_2 + c} \approx \frac{\lambda_1}{\lambda_2} c \text{ si } \lambda_2 \gg c$$

Normalmente se emplea el modelo potencial de primer orden porque requiere la determinación de una sola constante, mientras que el hiperbólico o el potencial de orden superior necesita la determinación de dos constantes y no existen corrientemente trabajos experimentales para la determinación de las dos constantes. Sin embargo, hay evidencia de que la degradación de algunos plaguicidas se ajustan mejor a leyes potenciales de mayor orden o a los modelos hiperbólicos (HAMAKER, 1972).

Debido a las dificultades señaladas, el modelo, que venimos comentando, adopta una ecuación de primer orden de forma que se tiene:

$$\frac{dc}{dt} = -\lambda'' c$$

$$\int_{c'}^c \frac{dc}{c} = -\lambda'' \int_0^t dt$$

de donde integrando $C = C' \cdot e^{-\lambda'' t}$ siendo, C' la concentración inicial y C la concentración final, por los que la cantidad de plaguicida degradado viene dada por:

$$C_d = C' - C = C' (1 - e^{-\lambda'' t})$$

donde:

C_d = cantidad de plaguicida degradado ($\mu\text{g./cm.}^3$).

- C' = cantidad total de plaguicida en el suelo al comienzo del día ($\mu\text{g./cm.}^3$).
 λ'' = constante de la velocidad a la temperatura t_m ($^{\circ}\text{K}$) y pH'' (día^{-1}).
 $t = 1$ día.

Para corregir la constante de la velocidad de descomposición el modelo aplica la ley de ARRHENIUS, de forma que:

- A la temperatura experimental $T^{\circ}\text{K}$:

$$\lambda = A \cdot e^{-E/RT}$$

- A la temperatura media $T_m^{\circ}\text{K}$:

$$\lambda' = A \cdot e^{-E/RT}$$

y dividiendo ambas y despejando:

$$\lambda' = \lambda \exp \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right]$$

donde:

- λ = constante de velocidad de degradación de primer orden determinada experimentalmente a la temperatura $T^{\circ}\text{K}$ y a un pH (día^{-1}).
 E_a = energía de activación (cal./mol.) de las reacciones de descomposición.
 R = constante de los gases = $1,99 \text{ cal./}^{\circ}\text{K mol.}$
 T_m = temperatura media diaria del suelo ($^{\circ}\text{K}$).
 T = temperatura a la que λ fue determinado ($^{\circ}\text{K}$).

Para tener en cuenta el efecto del pH sobre la constante de la velocidad de degradación los autores proponen la ecuación, si no se dispone de datos:

$$\lambda'' = \lambda' B^{(\text{pH}'' - \text{pH})}$$

donde:

- λ' = constante de la velocidad de degradación corregida para la temperatura (día^{-1}).
 pH = pH del suelo.
 pH'' = pH al que fue determinado.
 B = constante que los autores fijan tentativamente en 2,5 basados en el principio de que la velocidad se multiplica por 10 por cada unidad que crece el pH (ETO, 1974).

En definitiva, para estudiar la degradación del plaguicida en el suelo se necesitan, principalmente, dos parámetros:

- La constante de velocidad de degradación de primer orden λ determinada experimentalmente para una temperatura $T^{\circ}\text{K}$ y un pH .
 — Y la energía de activación E_a .

Evidentemente, para unas condiciones de temperatura y de pH , la vida media de un plaguicida viene dada por la fórmula:

$$H = \frac{\ln 2}{\lambda''} \approx \frac{0,693}{\lambda''} \text{ en días}$$

CONCLUSIONES

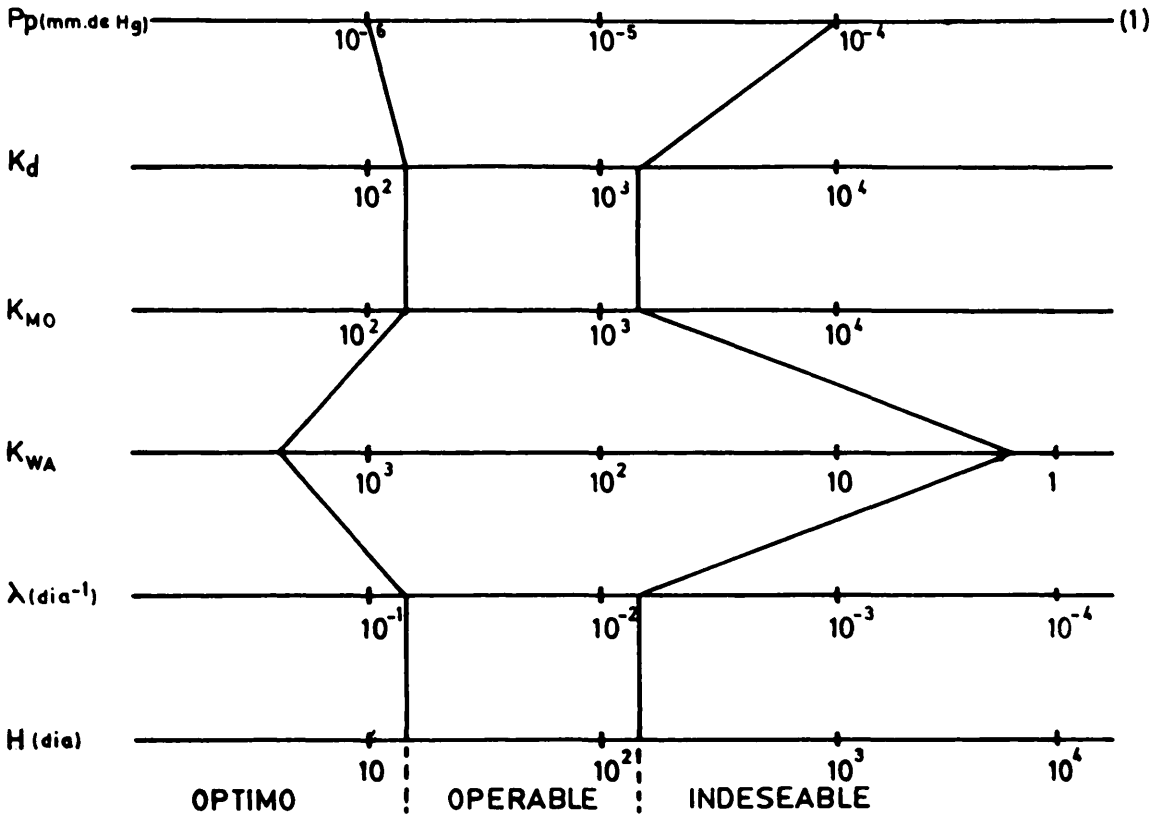
1. Con independencia de otros parámetros (método de aplicación, meteorología, edafología, toxicología, etc.), los parámetros principales de la materia activa de un plaguicida son seis:

— La fórmula estructural que nos permite determinar el peso molecular evidentemente.

— La presión de vapor de la materia activa a diversas temperaturas o, en su efecto, al menos, a una, teniendo en cuenta que, aproximadamente varía en un $5\%/^{\circ}\text{C}$. de temperatura. La presión de vapor de los plaguicidas oscila, como hemos dicho, de un valor tan bajo como $6,1 \times 10^{-9}$ mm. de Hg. para la simazina hasta 1.380 mm. de Hg. para el bromuro de metilo. Pueden considerarse como ligeros, los que tienen una presión de vapor mayor de 10^{-4} mm. de Hg. y como pesados, los que la tienen menor de 10^{-6} mm. de Hg.

— Otros dos parámetros son la solubilidad del plaguicida en agua y el paracoro. En definitiva, estos dos parámetros nos sirven, como hemos dicho, para determinar el coeficiente de absorción de FREUNDLICH, por medio de la ecuación de regresión propuesta por FELSOT y DAHM (1979). Sobre la solubilidad en agua, la bibliografía suele aportar abundantes datos y varía de $0,0012 \mu\text{g./cm.}^3$. (p.p.m.) hasta la completa miscibilidad. Escasos, por no decir nulos, son los datos

VALORES CASRACTERISTICOS DE LOS PARAMETROS FISICO-QUIMICOS



(1) NO SIEMPRE. POR EJEMPLO, UN FUMIGANTE HA DE TENER SIEMPRE UNA PRESION DE VAPOR ALTA

PARAMETROS FISICO-QUIMICOS

AUXILIARES

PRINCIPALES

FUNDAMENTALES

1.- ESTRUCTURA MOLECULAR

I.- COEFICIENTE DE DISTRIBUCION ENTRE EL AGUA Y EL AIRE (K_{WA})

2.- PRESION DE VAPOR (P_p)

I.- PRESION DE VAPOR (P_p)

3.- SOLUBILIDAD EN AGUA (S_w)

II.- COEFICIENTE ADSORCION FREUNDLICH (K_f)

4.- PARACORO ([P])

5.- COEFICIENTE DE VELOCIDAD DE DESCOMPOSICION (λ)

III.- CONSTANTE VELOCIDAD DE DESCOMPOSICION (λ) O VIDA MEDIA (H)

6.- ENERGIA DE ACTIVACION (E_a)

sobre el paracoro, que, de cualquier forma, puede determinarse a partir de datos experimentales de la tensión superficial y de la densidad a distintas temperaturas o bien por el método de QUAYLE (1953). De todas formas, la bibliografía aporta numerosos datos sobre los valores de K^f (coeficiente de absorción de FREUNDLICH) o de K_d (coeficiente de distribución por adsorción) que, nosotros hemos asimilado, al suponer $1/n$, en la ecuación de adsorción de FREUNDLICH, igual a la unidad. Otros datos, relacionados con estos coeficientes, que aparecen en la bibliografía, son K_{MO} y K_{CO} , K'_{MO} y K'_{CO} , que están relacionados de la siguiente forma:

$$K_{CO} = \frac{K_d}{\% \text{ de carbono orgánico}} \times 100 \quad K_{MO} = \frac{K_{CO}}{1.724}$$

$$K'_{MO} = \frac{K_f}{\% \text{ de carbono orgánico}} \times 100 \quad K'_{MO} = \frac{K_{CO}}{1.724}$$

Los valores de K_d es una indicación del grado de adsorción por el suelo y varía desde valores excepcionalmente altos para el DDT y el paraquat del orden $1,4 \times 10^5$ hasta valores prácticamente nulos como el dicamba. Los valores más altos y más frecuentes son del orden de 30 a 60.

— Finalmente, otros dos parámetros de interés son la constante de velocidad de descomposición y la energía de activación. El interés de este último radica en la posibilidad que ofrece de analizar los cambios que se producen en aquél, mediante la ley de ARRHENIUS, cuando se modifica la temperatura. La energía de activación es del orden de unas $2,3 \times 10^5$ cal./mol. o menos. Excepcional interés tiene, en cambio, la constante de velocidad de descomposición del plaguicida directamente relacionada con la vida media del mismo, como hemos visto, sobre la que existen abundantes datos en la bibliografía y que oscila desde unas pocas horas a varios años.

— Un séptimo parámetro que puede deducirse de los ya indicados, por lo que no lo

consideramos fundamental, es el coeficiente de distribución entre el agua y el aire, que evidentemente se define por:

$$K_{WA} = \frac{C_s}{C_{aire}}$$

por lo que aplicando en el numerador la ecuación de LEISTRA y DEKKERS (1972) y en el denominador la muy conocida de CLAPEYRON, resulta:

$$K_{WA} = \frac{\frac{C'}{\theta + \rho \cdot K_f}}{\frac{P_p \cdot M}{R \cdot T}} = \frac{R \cdot C' \cdot T}{P_p \cdot M (\theta + \rho \cdot K_f)}$$

en la que todos los parámetros son conocidos con la nomenclatura que hemos empleado.

Los valores de este parámetro están comprendidos entre 1,8 para el sulfuro de carbono y más de 10^6 para muchos plaguicidas. Cuando el coeficiente K_{WA} está comprendido entre 10.000 y 30.000 la tasa de difusión entre el agua y el aire son, aproximadamente, iguales. Por encima de 30.000 la tasa de difusión es prácticamente constante y ésta tiene lugar, principalmente, a través del agua. Por debajo de 10.000, la difusión tiene lugar a través del aire principalmente y la difusión crece muy rápidamente. Para estos valores, evidentemente, no es aplicable el modelo de TROESTER que hemos venido comentando y hay que recurrir a modelos basados en las leyes de FICK para medios porosos.

2. De todo lo anterior se deduce que para tener un «punto de referencia acerca del futuro comportamiento de un plaguicida son fundamentales tres parámetros físico-químicos: la presión de vapor, el coeficiente de distribución por adsorción y la constante de la velocidad de descomposición, como se refleja en el gráfico adjunto modificado de GORING, C. A. I. (1972) (fig. 3).

ABSTRACT

CABALLERO GARCÍA DE VINUESA, J. I.: Principales parámetros para el estudio del comportamiento de los plaguicidas. *Bol. San. Veg. Plagas*, 12: 103-114.

In this work we study two models recently developed in order to analyzing the behaviour of pesticides. From these models we study the more important physico-chemical parameters, so as, those values between they normally vary in order to having a «bench mark» about their future behaviour.

REFERENCIAS

- ELLIOT, J. G.; WILSON, B. J., 1983: The influence of weather on the efficiency and safety of pesticide application. Report of Working Party of the BCPC Research and Development Committee.
- GORING, C. A. I.; HAMAKER, J. W., 1972: Organic Chemicals in the soil environment. Marcel Dekker Inc. (New York).
- TROESTER, S. J.; RESS, F. A.; RUESINK, W. G., 1984: Modelling of the persistence of pesticide applied to the soil. Pudoc Wageningen.