



TESIS DOCTORAL

**REVISIÓN DEL USO AGRÍCOLA DE
PLAGUICIDAS EN GALICIA
Y SU COMPORTAMIENTO
EN EL SUELO**

Raquel Chaves Padín

**DEPARTAMENTO DE EDAFOLOXÍA
E QUÍMICA AGRÍCOLA**

Santiago de Compostela
2017



**REVISIÓN DEL USO AGRÍCOLA DE PLAGUICIDAS EN
GALICIA Y SU COMPORTAMIENTO
EN EL SUELO**

Fdo.

Raquel Chaves Padín

**Memoria para optar al Grado de
Doctora en Medio Ambiente y Recursos Naturales**

**DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÍA
E QUÍMICA AGRÍCOLA**

Santiago de Compostela
2017



Dña. M. Carmen Monterroso Martínez

Profesora titular del Departamento de Edafología e Química Agrícola da Universidade de Santiago de Compostela

D. Felipe Macías Vázquez

Catedrático del Departamento de Edafología e Química Agrícola da Universidade de Santiago de Compostela

Como Directores de la Tesis Doctoral titulada:

«Revisión del uso agrícola de plaguicidas en Galicia y su comportamiento en el suelo»

Presentada por **Dña. Raquel Chaves Padín**

Alumna del Programa de Doctorado en Medio Ambiente y Recursos Naturales

Autorizan la presentación de la tesis indicada, considerando que reúne los requisitos exigidos en el artículo 34 del reglamento de Estudios de Doctorado, y que como Directores de la misma no incurre en las causas de abstención establecidas en la ley 40/2015.

Fdo. Fdo.

Dña. M. Carmen Monterroso Martínez

D. Felipe Macías Vázquez



A Leo





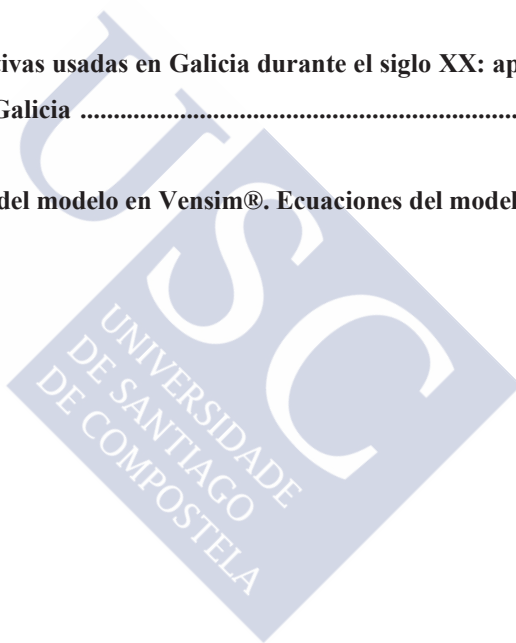
ÍNDICE

Resumen	i
Justificación y Objetivos	1
Capítulo 1. Introducción	5
1.1. Plaguicidas: desarrollo agrícola vs. contaminación ambiental	7
1.2. Antecedentes históricos en el uso de plaguicidas para la agricultura	10
1.3. Definición de plaguicida de uso agrícola y marco jurídico vigente	14
1.4. Clasificación de los plaguicidas de uso agrícola	21
1.4.1. Clasificación según el tipo de acción	21
1.4.2. Clasificación según la estructura química	21
1.4.3. Clasificación según su toxicidad	27
1.4.4. Clasificación según su vida media	29
1.5. El papel del suelo en la dinámica de los plaguicidas en el medio ambiente	31
1.5.1. Componentes del suelo que influyen en la adsorción de los plaguicidas	34
1.5.2. Mecanismos de adsorción de plaguicidas en suelos	38
1.6. Referencias	43
Capítulo 2. Uso de plaguicidas en suelos agrícolas de Galicia durante el siglo XX: inventario de sustancias activas y su distribución geográfica	55
2.1 Introducción	57
2.2 Materiales y métodos	59
2.2.1. Área de estudio	59
2.2.2. Periodo de estudio y fuentes de información	61
2.2.3. Base de datos de sustancias activas	63
2.2.4. Aplicación de un sistema de información geográfico al uso de sustancias activas	63
2.3 Resultados y discusión	65

2.4 Conclusiones	75
2.5 Referencias	76
Capítulo 3. Detección de residuos de plaguicidas obsoletos en áreas de cultivo intensivo de Galicia. Consideraciones sobre la conversión a agricultura ecológica	81
3.1 Introducción	83
3.2 Materiales y métodos	84
3.2.1. Área de estudio y toma de muestras de suelo	84
3.2.2. Reactivos	85
3.2.3. Metodología de extracción de plaguicidas del suelo	86
3.2.4. Detección de los plaguicidas organoclorados	88
3.2.5. Medida de la recuperación analítica y validación del método	92
3.2.6. Análisis estadístico	93
3.3 Resultados y discusión	93
3.3.1. Recuperaciones y validación del método analítico	93
3.3.2. Análisis de las muestras de suelos de cultivo	96
3.4 Conclusiones	98
3.5 Referencias	99
Capítulo 4. Extractabilidad de plaguicidas organoclorados en distintos suelos naturales contaminados artificialmente.....	103
4.1 Introducción	105
4.2 Materiales y métodos	108
4.2.1. Selección de plaguicidas y de los datos de sus propiedades físico-químicas y moleculares.....	108
4.2.2. Ensayo de extractabilidad de OCPs en suelos	112
4.2.3. Análisis estadístico	119
4.3 Resultados.....	120
4.3.1. Revisión de las propiedades físico-químicas y moleculares de los OCPs	120

4.3.2. Extractabilidad de los OCPs en los distintos suelos	128
4.4 Discusión	135
4.5 Conclusiones	145
4.6 Referencias	147
Capítulo 5. Estudio de retención potencial de isómeros de HCH en suelos mediante microextracción en fase sólida (variante espacio de cabeza).....	157
5.1 Introducción	159
5.2 Materiales y métodos	162
5.2.1. Reactivos y patrones	162
5.2.2. Preparación de las muestras de suelo.....	163
5.2.3. Instrumental y metodología analítica.....	165
5.2.4. Análisis estadístico	167
5.3 Resultados y discusión	168
5.3.1. Recuperación de isómeros de HCH en suelos con contaminación reciente	168
5.3.2. Efecto del envejecimiento sobre la recuperación de isómeros de HCH	171
5.4 Conclusiones	175
5.5 Referencias	176
Capítulo 6. Aplicación de la técnica de Dinámica de Sistemas para simular el transporte de contaminantes orgánicos persistentes en suelos	183
6.1 Introducción.....	185
6.2 Metodología.....	186
6.2.1. Descripción del modelo conceptual.....	186
6.2.2. Expresión matemática del transporte del contaminante	187
6.2.3. Construcción del modelo con el software Vensim® y resolución matemática ..	188
6.3 Aplicación del modelo	192
6.3.1. Área de estudio	192

6.3.2. Parámetros del modelo y simplificaciones: condiciones iniciales para la simulación.....	193
6.4 Resultados de la simulación y discusión	198
6.4.1. Contribución de los diferentes flujos a la eliminación de lindano.....	198
6.4.2. Análisis de sensibilidad	200
6.5 Conclusiones.....	202
6.6 Referencias	203
Síntesis y conclusiones generales.....	209
Apéndice A. Sustancias activas usadas en Galicia durante el siglo XX: aplicación sobre los principales cultivos de Galicia	215
Apéndice B. Construcción del modelo en Vensim®. Ecuaciones del modelo	223



ABREVIATURAS

2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
2,4,5-T	Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético
ACP	Análisis de componentes principales
AEPLA	Asociación empresarial para la protección de las plantas
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
ASE	<i>Accelerated Solvent Extraction</i>
BOE	Boletín Oficial del Estado
CC	Clordano-cis
CL50	Concentración letal media
COP	Compuesto orgánico persistente
CT	Clordano-trans
DDD	Dicloro difenil dicloroetano
DDE	Dicloro difenil dicloroetileno
DDT	Dicloro difenil tricloroetano
DL50	Dosis letal media
DNOC	Dinitro-orto-cresol
DOUE	Diario Oficial de la Unión Europea
DOG	Diario Oficial de Galicia
ENDO	Endosulfan
EPTC	s-Etil dipropil-tiocarbamato
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
HCB	Hexaclorobenceno
HCH	Hexaclorociclohexano
HEPT	Heptacloro
HEPX	Heptacloro exo-epóxido B

HS	<i>Headspace</i>
IAEST	Instituto aragonés de estadística
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IHOBE	Sociedad pública de gestión ambiental del Gobierno Vasco
INE	Instituto nacional de estadística
INSHT	Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K_D	Constante de distribución
K_{oc}	Coefficiente de reparto en carbono orgánico
K_{ow}	Coefficiente de reparto octanol-agua
LOD	<i>Limit of detection</i>
MAGRAMA	Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente
MCPA	Ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético
MMA	Ministerio de medio ambiente
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
OMS	Organización mundial de la Salud
OCPs	<i>Organochlorine Pesticides</i>
PAN	Plan de acción nacional
PTV	<i>Programmed Temperature Vaporizer</i>
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i>
SERGAS	Servicio galego de saúde
SIG	Sistema de información geográfica
SPME	<i>Solid-phase Microextraction</i>
TN	Nonacloro-trans
UFZ	<i>Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung</i>
UNESCO	<i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i>
UNFPA	<i>United Nations Fund for Population Activities</i>

USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USD	<i>United States Dollar</i>
VOA	<i>Volatile Organic Analyte</i>
VROM	<i>Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>





Resumen





La explosión demográfica mundial, ocurrida a partir de la segunda mitad del siglo XX, provocó un incremento de las necesidades de alimentos que exigía la protección de las cosechas para garantizar los suministros (Navarro *et al.*, 2007). A su vez, impulsó la industria de fabricación de plaguicidas, que ofreció un enorme abanico de sustancias químicas para el control de las plagas. Muchas de estas sustancias fueron prohibidas, años más tarde, a consecuencia de su toxicidad y persistencia en el medio ambiente.

En Europa, la regulación del uso de plaguicidas agrícolas se constituyó, definitivamente, en un marco integral a principios del siglo XXI, con la promulgación de la *Estrategia Temática sobre el Uso Sostenible de Plaguicidas* (Comisión Europea, 2006), reconociendo que, hasta ese momento, la legislación existente no había sido del todo eficaz en la lucha contra los riesgos derivados del uso de estas sustancias para la salud y el medio ambiente.

Conocer con precisión el tipo y cantidad de plaguicidas usados en Galicia durante el siglo XX es muy complicado, debido a la ausencia de registros históricos y al escaso control de su uso durante ese periodo. Su empleo masivo en áreas de cultivo intensivo de Galicia podría acarrear, en la actualidad, cierto nivel de contaminación en el suelo debido a la persistencia ambiental de determinados plaguicidas obsoletos, como los organoclorados (Skrbic y Durisic-Mladenovic, 2007; Zhang *et al.*, 2011).

La dinámica de los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) en el suelo involucra diversos procesos, reacciones y fenómenos de transporte, que están influidos por muchos factores (Arias-Estévez, 2008). La materia orgánica es la principal responsable de la retención en los suelos de estos COPs aunque, en ausencia de ella, la fracción mineral actúa también como adsorbente (Chiou, 1989; Kowalska, 1994; Bronner y Goss, 2011). Las interacciones entre los plaguicidas persistentes y la materia orgánica del suelo consisten, principalmente, en procesos de adsorción hidrofóbica, aunque sus mecanismos no están del todo demostrados

(Gevao *et al.*, 2000; Prosen *et al.*, 2007). Una de las mayores preocupaciones que suscita la presencia de COPs en los suelos es su migración a las aguas potables (Caicedo *et al.*, 2011), no obstante, debido a su baja solubilidad, otras rutas de disipación pueden ser relevantes en el caso de estos contaminantes. Los entornos de modelización visual, basados en la dinámica de sistemas, facilitan la comprensión de sistemas complejos (Muetzelfeldt y Massheder, 2003; Ford, 2009), como el transporte de COPs en suelos, proporcionando una representación gráfica de todas las rutas, parámetros y variables, que intervienen y se retroalimentan en el sistema.

En este marco, el **objetivo** principal de esta tesis es revisar el uso de plaguicidas agrícolas en Galicia durante el siglo XX y analizar el comportamiento en el suelo de las sustancias orgánicas más persistentes. Para ello, se llevaron a cabo los siguientes trabajos:

- Revisión del uso de plaguicidas agrícolas en Galicia, elaboración de una base de datos de sustancias activas empleadas durante el siglo XX y análisis de la distribución geográfica de su uso.
- Exploración preliminar de la presencia de plaguicidas obsoletos en suelos sometidos a cultivo intensivo en Galicia, a través de la aplicación, y validación, de una metodología para la detección de plaguicidas organoclorados en suelos.
- Revisión de las propiedades físico-químicas y moleculares de los plaguicidas organoclorados, recogidos en la legislación vigente sobre suelos contaminados, y realización de ensayos de extractabilidad en distintos suelos naturales, contaminados artificialmente con estos plaguicidas.
- Estudio de retención potencial de isómeros de hexaclorociclohexano en suelos con distintas propiedades físico-químicas, mediante una técnica de análisis en espacio de cabeza (rápida, ambientalmente respetuosa y con mínima manipulación de la muestra).
- Modelización del comportamiento y transporte de contaminantes orgánicos persistentes en el suelo, a través de la técnica de Dinámica de Sistemas y resolución numérica con el software de simulación Vensim®.

La revisión realizada sobre el **uso de plaguicidas agrícolas en Galicia** durante el siglo XX (Capítulo 2), ha dado como resultado un inventario de 176 sustancias activas pertenecientes a más de 50 familias químicas diferentes. Cerca de la mitad de estas sustancias se encuentran actualmente prohibidas. El análisis geográfico realizado sobre el uso de estas sustancias, demostró una clara zonificación del territorio gallego, tanto por modo de acción del plaguicida (insecticidas, fungicidas, herbicidas y otros) como por su familia química (organofosforados, carbamatos, inorgánicos, conazoles, organoclorados, ditiocarbamatos, piretroides, amidas, triazinas, sulfonilureas, cloroacetanilidas, ureas, benzoilureas y esterilizadores de suelo). La zonificación resultó coherente con la estructura de producción agrícola de la región, con la climatología singular de cada zona y con la información obtenida sobre cantidades de plaguicidas consumidos en esa época. Los mapas resultantes pueden servir de base para el diseño de muestreos exploratorios en diferentes medios (suelos, agua, biota) para la detección de los plaguicidas inventariados, o para otro tipo de monitoreos mucho más selectivos. En campañas recientes de detección de plaguicidas en aguas prepotables, realizadas por los Organismos Oficiales de Cuenca (SERGAS, 2016), todavía se detectan residuos de plaguicidas obsoletos y, también, compuestos de la familia de las triazinas, cuyos puntos de detección coinciden con niveles de uso de medio a muy alto en el mapa de distribución geográfica de triazinas resultante de este trabajo.

La exploración preliminar realizada para la **detección de residuos de plaguicidas organoclorados** en suelos, en áreas agrícolas de Galicia sometidas a cultivo intensivo (Capítulo 3), confirma la presencia de residuos de estas sustancias (DDTs, HCHs, dieldrin, clordano, ...) aun cuando hace décadas que su uso fue prohibido. La metodología analítica aplicada, y validada, en este trabajo, permitió la cuantificación de plaguicidas organoclorados en suelos, de acuerdo con los límites establecidos en la legislación vigente sobre suelos contaminados. Se concluye que, en el proceso de conversión de una parcela de cultivo a agricultura ecológica debiera evaluarse la contaminación por plaguicidas obsoletos en el suelo, no solo por su persistencia sino por el riesgo de bioacumulación en la cadena trófica.

La revisión realizada acerca de las **propiedades físico-químicas y moleculares** de los 17 plaguicidas organoclorados estudiados (Capítulo 4), indica que estos compuestos están muy lejos de poder considerarse un grupo homogéneo de sustancias, y que su definición general de hidrofóbicos, no iónicos y apolares debe ser tomada con matices. Los **ensayos de extractabilidad** realizados en suelos naturales con distintas características, empleando un extractante hidrofóbico afin (Capítulo 4), confirman la existencia de comportamientos de extractabilidad diferenciales para este grupo de plaguicidas. Los resultados sugieren distintos tipos de interacciones entre los compuestos y los componentes del suelo: reparto hidrofóbico, fuerzas dispersión y van der Waals, puentes de hidrógeno, transferencia de carga (mecanismo donador-aceptor), interacciones electrostáticas, catión- π , e interacción carga-dipolo. Además, muchos de estos plaguicidas varían sus mecanismos de interacción según las características del suelo en el que se encuentren. La presencia de oxígeno en las moléculas, anillos aromáticos, dobles enlaces, y el reordenamiento tridimensional de los compuestos, condicionan las propiedades de carga eléctrica de los plaguicidas organoclorados, que son las principales responsables de las diferencias de extractabilidad encontradas.

El **estudio de retención potencial**, en un sistema suelo-agua, de isómeros de HCH en suelos con diferentes propiedades físico-químicas, realizado mediante microextracción en fase sólida, variante espacio de cabeza (HS-SPME) (Capítulo 5), permitió evaluar la fracción móvil de estos contaminantes en el suelo. Los resultados indican que la materia orgánica es la principal responsable de la retención de los isómeros de HCH en los suelos, debido a su hidrofobicidad, pero la naturaleza de esta materia orgánica puede influir en la movilización de los mismos. Por su parte, los suelos con poca materia orgánica apenas tienen capacidad de retención en medio acuoso, pero el efecto del envejecimiento (*ageing*) contribuye al aumento de dicha retención, debido a la difusión de los compuestos a sitios remotos de la matriz. También se observaron diferencias de retención entre los isómeros de HCH, resultando más móviles α - y γ -HCH, mientras que β - y δ -HCH se retuvieron más en los suelos debido, por un lado, al efecto *ageing* y, por otro, a su capacidad para

establecer interacciones adicionales a las hidrofóbicas (de tipo electrostático) con los componentes del suelo.

La **modelización del transporte de γ -HCH (lindano)** en un sistema suelo-planta, aplicando la técnica de dinámica de sistemas y resolviendo el modelo con el software de simulación Vensim® (Capítulo 6), permitió el análisis del comportamiento dinámico del contaminante, en un sistema complejo, a través de sencillos bloques de stocks y flujos en bucles de retroalimentación. El modelo tuvo en cuenta diversos procesos incluyendo: infiltración, difusión, dispersión, adsorción, degradación y absorción radicular; y la simulación se llevó a cabo para un período de 10 años. Los resultados mostraron que el proceso de degradación bioquímica fue la ruta principal de disipación del contaminante, seguida de la infiltración que también contribuyó significativamente, aportando al sistema subterráneo unas cantidades de lindano que oscilaron desde valores de más de 130 g año^{-1} (al comienzo de la simulación) hasta los $0,25 \text{ g año}^{-1}$ al cabo de 10 años. La absorción de lindano por las raíces de la vegetación no contribuyó en gran medida a su eliminación, debido a su baja solubilidad y fuerte adsorción por la materia orgánica del suelo. El tiempo de vida media del contaminante demostró ser un parámetro clave en el resultado de la simulación. Esto sugiere que las técnicas encaminadas a la reducción de este parámetro, por ejemplo, a través de procesos biológicos que estimulen la biodegradación del lindano, son fundamentales para acelerar la eliminación de este contaminante en el suelo.

REFERENCIAS

- Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J.; Mejuto, J. & García-Río, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 123 (4), 247-260.
- Bronner, G.; Goss, K.U. 2011. Sorption of organic chemicals to soil organic matter: Influence of soil variability and pH dependence. *Environmental Science Technology* 45, 1307–1312.
- Caicedo, P.; Schröder, A.; Ulrich, N.; Schröter, U.; Paschke, A.; Schüürmann, G.; Ahumada, I.; Richter, P. 2011. Determination of lindane leachability in soil–biosolid systems and its bioavailability in wheat plants. *Chemosphere* 84, 397–402.
- Chiou, C.T. 1989. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. *SSSA Special Publication* 22, 1-29.
- Comisión Europea. 2006. La política comunitaria para un uso sostenible de plaguicidas. Origen de la estrategia. Oficina de Publicaciones Oficiales de las Comunidades Europeas. Luxemburgo.
- Ford, A. 2009. *Modelling the Environment*, second edition. Island Press, Washington, D.C. ISBN: 978-1-597-26473-0.
- Gevao, B.; Semple, K.T.; Jones, K.C. 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* 108, 3-14.
- Kowalska, M.; Güler, H.; Cocke, D. 1994. Interactions of clay minerals with organic pollutants. *The Science of the Total Environment* 141, 223-240.
- Muetzelfeldt, R.; Massheder, J. 2003. The Simile visual modelling environment. *European Journal of Agronomy* 18, 345-358.

- Navarro, S.; Vela, N.; Navarro, G. 2007. Review. An overview on the environmental behaviour of pesticide residues in soils. Spanish Journal of Agricultural Research 5 (3), 357-375.
- Prosen, H.; Fingler, S.; Zupančič-Kralj, L.; Drevenkarb, V. 2007. Partitioning of selected environmental pollutants into organic matter as determined by solid-phase microextraction. Chemosphere 66, 1580-1589.
- Servicio Galego de Saúde (SERGAS). 2016. Fitosanitarios. Consellería de Sanidade, Xunta de Galicia.
<<http://www.sergas.es/Saude-publica/Fitosanitarios>>[Fecha de consulta: 19 de agosto de 2016]
- Skrbic, B.; Durisic-Mladenovic, N. 2007. Principal component analysis for soil contamination with organochlorine compounds. Chemosphere 68, 2144–2152.
- Zhang, N.; Yang, Y.; Tao, S.; Liu, Y.; Shi, K-L. 2011. Sequestration of organochlorine pesticides in soils of distinct organic carbon content. Environmental Pollution 159, 700-705.



Justificación y objetivos





El uso de plaguicidas ha proporcionado grandes beneficios a la humanidad y al sector agrícola en materia de control de plagas y enfermedades, productividad de los cultivos y calidad alimentaria. Sin embargo, el uso masivo de estas sustancias, en particular, de los plaguicidas de síntesis, ha originado múltiples efectos nocivos sobre el medio ambiente y la salud de las personas.

El gran desarrollo que experimentó la industria de fabricación de plaguicidas, especialmente a partir de la segunda mitad del siglo XX, generó la aparición de una gran variedad de sustancias, muchas de las cuales fueron posteriormente prohibidas debido a sus efectos perjudiciales a corto y largo plazo. La legislación en materia de control del uso de plaguicidas no se desarrolló al mismo ritmo al que se iban fabricando e introduciendo nuevas sustancias en la agricultura, interviniendo, en la mayor parte de los casos, cuando ya se manifestaban las consecuencias perjudiciales del uso de muchas de estas sustancias. En Europa, no fue hasta principios del siglo XXI cuando se estableció un marco normativo integral para el uso sostenible de plaguicidas, reconociendo que, hasta ese momento, la legislación existente no había sido del todo eficaz en la lucha contra los riesgos derivados del uso de estas sustancias. Por tanto, durante el período de mayor avance del sector agrícola (siglo XX), se produjo un uso indiscriminado de plaguicidas, del que apenas existen registros históricos, y entre los que se encontraban sustancias tan persistentes que sus residuos siguen apareciendo en distintas matrices ambientales por todo el mundo.

Entre estos contaminantes orgánicos persistentes (COPs) destaca el grupo de los plaguicidas organoclorados, como el DDT o el lindano, hoy obsoletos pero ampliamente utilizados en agricultura y sanidad animal y humana durante el siglo XX. Los suelos representan un importante sumidero y reservorio de estos COPs, debido a su elevada hidrofobicidad y bajas volatilidad y solubilidad. Además, el suelo juega un papel relevante en la dinámica de los plaguicidas en el medio ambiente, condicionando su transferencia a otros compartimentos ambientales (agua, aire, biota), en función de sus características y propiedades físico-químicas.

En este contexto, el objetivo principal de esta tesis es revisar el uso de plaguicidas agrícolas en Galicia durante el siglo XX y analizar el comportamiento en el suelo de las sustancias orgánicas más persistentes. Para ello, se llevaron a cabo diferentes trabajos:

- Revisión del uso de plaguicidas agrícolas en Galicia, elaboración de una base de datos de sustancias activas empleadas durante el siglo XX y análisis de la distribución geográfica de su uso.
- Exploración preliminar de la presencia de plaguicidas obsoletos en suelos sometidos a cultivo intensivo en Galicia, a través de la aplicación, y validación, de una metodología para la detección de plaguicidas organoclorados en suelos.
- Revisión de las propiedades físico-químicas y moleculares de los plaguicidas organoclorados, recogidos en la legislación vigente sobre suelos contaminados, y realización de ensayos de extractabilidad en distintos suelos naturales, contaminados artificialmente con estos plaguicidas.
- Estudio de retención potencial de isómeros de hexaclorociclohexano en suelos con distintas propiedades físico-químicas, mediante una técnica de análisis en espacio de cabeza (rápida, ambientalmente respetuosa y con mínima manipulación de la muestra).
- Modelización del comportamiento y transporte de contaminantes orgánicos persistentes en el suelo, a través de la técnica de Dinámica de Sistemas y resolución numérica con el software de simulación Vensim®.

Capítulo 1

Introducción.

Resumen

El uso de plaguicidas para la protección de los cultivos ha estado ligado al desarrollo agrícola desde el inicio de su historia. La explosión demográfica del último siglo y las necesidades crecientes de alimentos impulsaron la investigación y el progreso de la industria de fabricación de plaguicidas, dando como resultado la aparición de un enorme abanico de sustancias químicas para combatir casi cualquier tipo de plaga agrícola o enfermedad humana. Muchas sustancias empleadas masivamente desde mediados del siglo XX fueron prohibidas paulatinamente como consecuencia de su toxicidad para la salud humana y persistencia en el medio ambiente. El control legislativo sobre el uso de plaguicidas no avanzó al mismo ritmo que su producción y rápida difusión en el mercado agrario, algo de lo que fueron conscientes las autoridades europeas que pusieron en marcha la *Estrategia Temática sobre el Uso Sostenible de los Plaguicidas*, adoptada por la Comisión Europea el 12 de julio de 2006. Fruto del uso tan extendido de plaguicidas y, en algunos casos, de su elevada persistencia, se han encontrado residuos de estas sustancias en diversas matrices ambientales por todo el mundo. El suelo juega un papel relevante en el destino de estas sustancias, controlando su transferencia a otros compartimentos ambientales (aire, agua, biota), y representa un importante reservorio de plaguicidas orgánicos persistentes debido a su hidrofobicidad y afinidad por la materia orgánica del suelo.



1.1. PLAGUICIDAS: DESARROLLO AGRÍCOLA VS. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

En el último siglo la humanidad ha asistido al desarrollo económico y social más intenso de todos los tiempos. La industrialización, posterior a la Segunda Guerra Mundial, fue clave en el avance del estado del bienestar y, a su vez, el crecimiento poblacional, que había sido extremadamente lento durante la mayor parte de la historia humana (Bloom, 2016), se incrementó exponencialmente en la segunda mitad del siglo XX. Para atender las necesidades de esta creciente población se precisa producir gran cantidad de alimentos, por lo que, asegurar las cosechas resulta imprescindible para el mantenimiento de la población (Navarro *et al.*, 2007).

Uno de los factores limitantes más importantes de la productividad agrícola es la aparición de plagas, que son responsables del 37 al 50% de las pérdidas tasadas en la agricultura mundial (Barrera, 2007). La lucha contra estas plagas ha sido una preocupación constante a lo largo de la historia del hombre y se ha desarrollado acorde al crecimiento de la producción agraria, influenciada por los factores económicos y sociales de cada momento. De hecho, después de la Segunda Guerra Mundial se produjo el mayor crecimiento de la industria de los agroquímicos (Figura 1.1), acentuada en los años 60, en paralelo a la “Revolución Verde”, con la introducción de nuevos plaguicidas orgánicos de síntesis. Esta tecnología se estableció rápidamente como herramienta de protección de cultivos en la agricultura a nivel mundial (March *et al.*, 2010).

Además, el progreso de la sociedad del bienestar también ha favorecido el desarrollo de la industria de fabricación de plaguicidas. Actualmente, el consumidor exige que sus alimentos no sólo sean sanos y de un adecuado valor nutritivo, sino que no tengan síntomas de ataques de parásitos, que presenten un aspecto atractivo, y que se suministren regularmente a lo largo del año. En definitiva, una perfección difícil de conseguir si no se recurre al uso de plaguicidas.

El uso de plaguicidas en la agricultura consume el 85% de la producción mundial de estos productos (Ramírez y Lacasaña, 2001), sin embargo su empleo no se reduce solo a este ámbito sino que presenta innumerables aplicaciones como la

industria alimentaria, sector ganadero y forestal, saneamiento de ambientes urbanos, higiene personal y uso doméstico.

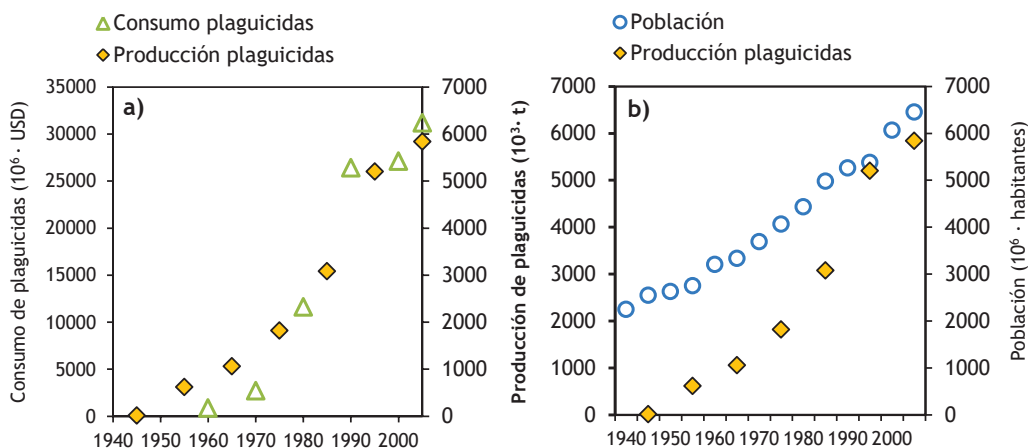
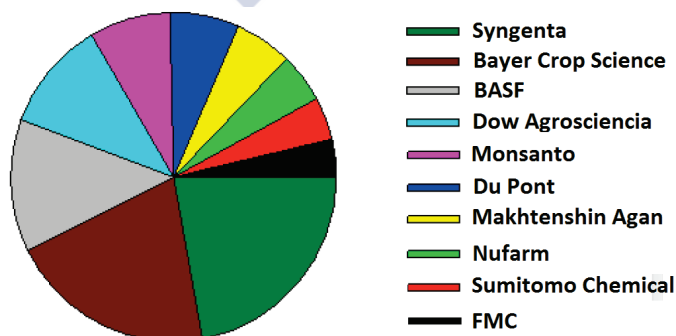


Figura 1.1. Evolución de la producción de plaguicidas: a) comparación con el consumo de plaguicidas en valor económico (Zhang *et al.*, 2011); b) comparación con el crecimiento poblacional (adaptado de Carvalho, 2006 y UNFPA, 2011).

En cuanto al mercado de plaguicidas, en la actualidad, se encuentra concentrada en diez empresas que representan cerca del 90% del comercio mundial de plaguicidas, alcanzando en 2012 unas ventas de 46.425 millones de dólares americanos (USD) (March, 2014) (Figura 1.2).

Figura 1.2. Primeras 10 empresas fabricantes de plaguicidas, según ventas en 2012 (March, 2014).



No se pueden negar los beneficios del uso de plaguicidas en materia de desarrollo agrícola, control de plagas y calidad alimentaria (Navarro *et al.*, 2007), sin embargo, la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) reconoce que el uso masivo de plaguicidas de síntesis, en especial desde 1970, así como la intensificación de los sistemas de producción basados en monocultivos extensivos, ha producido efectos dañinos sobre el medioambiente y la salud humana, y se ha demostrado científicamente que algunos de estos plaguicidas tóxicos intervenían poco o nada en el incremento de la producción agrícola (FAO, 2016a).

Los efectos nocivos de los plaguicidas sobre la calidad de las aguas, el suelo, el aire, la biodiversidad y la salud humana están ampliamente reconocidos. En 2005, Pimentel presentó una evaluación de los costes indirectos del empleo de plaguicidas sobre el medio ambiente y la salud pública, estimando unas pérdidas económicas superiores a los 9 mil millones de USD, por año, en los Estados Unidos.

Tabla 1.1. Estimación de los costes indirectos, de índole ambiental y social, del uso de plaguicidas en la agricultura (extraído de Pimentel, 2005).

Costes ambientales y sociales	Millones de USD por año
Mortandad de aves	2160
Contaminación de aguas subterráneas	2000
Generación de resistencias a los plaguicidas	1500
Pérdida en cosechas y productos agrícolas	1391
Impactos en la salud pública (envenenamientos, cáncer, efectos crónicos...)	1140
Destrucción de enemigos naturales de plagas	520
Regulación del gobierno para la prevención de los daños	470
Intoxicación de abejas y reducción de la polinización	334
Pérdidas en pesca	100
Envenenamiento de animales domésticos	30

1.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS EN EL USO DE PLAGUICIDAS PARA LA AGRICULTURA

Con el afán de mejorar sus condiciones de vida y producir las provisiones necesarias de alimentos, el hombre ha combatido plagas de insectos, hongos y malas hierbas, empleando productos químicos desde muy antiguo (Cremlyn, 1995). Por ejemplo, en Grecia, Homero (1000 a.C.) menciona el uso de azufre como fumigante para combatir insectos y Plinio (79 d. C.), en época romana, recomendaba usar arsénico como insecticida.

Las prácticas fitosanitarias desde el siglo X al XVIII, aproximadamente, no aportan ningún hallazgo significativo y consistían fundamentalmente en remedios populares para intentar controlar las plagas, atribuidas a la ira de Dios por la ignorancia de la época (Barberá, 1989).

A mediados del s. XIX se introducen los primeros insecticidas naturales: la rotenona, obtenida de las raíces de derris, el piretro, procedente de una especie de crisantemo, y la nicotina; ya a finales del siglo, surgen las primeras formulaciones de plaguicidas a base de mezclas de azufre con cal viva y con tabaco molido, y a usarse otros materiales inorgánicos como los compuestos de arsénico. El Verde Paris (aceto arsenito de cobre), empleado principalmente como insecticida del escarabajo de la patata, provocó en el año 1900 el desarrollo de la primera ley en EEUU para regular el uso de plaguicidas (Watson y Brown, 1977). En 1882, el químico Millardet descubrió el caldo bordelés, mezcla de sulfato cúprico y cal hidratada muy efectiva contra el mildiu de la vid, que fue una revolución de la época y estimuló la investigación en este campo, apareciendo nuevas patentes de plaguicidas a partir de sales de cobre, mercurio, zinc, etc. Otra sustancia muy empleada a finales del XIX fue el cianuro de hidrógeno (gaseoso), usado como fumigante contra la carcoma y el chinche, y también contra las escamas de los cítricos, que supuso el primer caso de resistencia a un insecticida al desarrollarse cepas resistentes del insecto (Barberá, 1989).

A principios del s. XX se contaba ya con un grupo numeroso de sustancias, denominadas insecticidas de 1ª generación (Cremllyn, 1995), entre los que destacaron los organomercuriales, para el tratamiento de semillas, y el arseniato de calcio como sustituto de los primeros arsenicales, Verde Paris y arseniato de plomo, muy tóxicos. El DNOC (dinitro-orto-cresol), se patentó en 1933 como un herbicida selectivo y menos peligroso que los anteriores pero, años después, fue prohibido por su alta toxicidad. La mayoría de los plaguicidas de este grupo se retiraron del mercado por su baja efectividad, persistencia y toxicidad. Los plaguicidas sintéticos, apodados de 2ª generación, llegaron a partir de la década de 1930 (Cremllyn, 1995). El desarrollo de la agricultura y del comercio a gran escala, la aparición de plagas desconocidas y el crecimiento de la población mundial, impulsaron la investigación y proliferación de nuevas sustancias como los insecticidas derivados del tiocianato de alquilo, los fungicidas ditiocarbámicos, fungicidas nitrados como el dinocap, el cloranil, el azobenceno, el sulfuro de carbono, la fenotiazina, el diclorobenceno, el naftaleno y la tiodifenilamina.

Pero, sin duda, el producto sintético que revolucionó todo lo conocido hasta el momento, por sus extraordinarias propiedades insecticidas, fue el DDT (dicloro difenil tricloroetano), descubierto por Müller en 1939. Comercializado a partir de 1943, el uso del DDT se hizo universal y de aplicación masiva para protección de cosechas, desinfección doméstica, erradicación de la malaria, paludismo y tifus (muy usado durante la Segunda Guerra Mundial). En los primeros años se calcula que evitó la muerte de muchos millones de personas y, en reconocimiento, Müller recibió el Premio Nobel de Medicina en 1948, pasando inadvertidas las evidencias que sugerían efectos perjudiciales del DDT a largo plazo (Carson, 1980). Debido a su capacidad de bioacumulación, en 1972 se prohibió su uso en EEUU, pero no sin discrepancias, pues en la misma fecha, el padre de la “Revolución Verde” y Premio Nobel de la Paz, Norman E. Borlaug, publicaba un artículo defendiendo el empleo del DDT contra el hambre y las enfermedades en el mundo e indispensable para la supervivencia de la humanidad, en particular de los países en vías de desarrollo (UNESCO, 1972). En España, su prohibición definitiva tardó en llegar hasta 1994

(MMA, 2007). Al DDT le siguieron otros organoclorados como el metoxicloro, el hexaclorociclohexano (HCH) y el lindano (γ -HCH).

El lindano fue de importante aplicación a partir de 1945. En Europa, se prohibió su empleo como plaguicida de uso agrícola en el 2002 (DOUE, 2000a) debido al riesgo para la salud de los manipuladores, por su comportamiento y destino en el ambiente, y su posible efecto sobre organismos no diana. Sin embargo, en España se autorizó para ciertas aplicaciones (DOUE, 2004): tratamiento de árboles talados, madera y troncos, hasta el 1 de septiembre de 2006; aplicaciones industriales y domésticas en interiores, hasta el 1 de septiembre de 2006; y como insecticida tópico veterinario y para la salud pública (sólo el HCH >99% del isómero γ), hasta el 31 de diciembre de 2007 (MMA, 2007). Otros organoclorados de renombre fueron los derivados del ciclodieno como el aldrin, dieldrin, heptacloro, clordano y endrin, más populares a partir de mediados de los años cincuenta.

Los compuestos organofosforados constituyeron un nuevo avance en este campo. El primero fue el paration, comercializado por Bayer en 1944 (Sánchez-Martín y Sánchez-Camazano, 1984); le siguieron el malation, demeton (*Sistox*), demeton-s-metil (*Metasistox*), diclorvos y azinfos-metil (*Gusation*) en la década de los cincuenta, y el clorpirifos en el 1965, entre una gran variedad de homólogos. Una ventaja importante que tienen los organofosforados es que, en general, se degradan más rápido que los organoclorados y producen metabolitos atóxicos, por lo que no tienen efectos duraderos ni se acumulan en las cadenas tróficas (Barberá, 1989).

Al mismo tiempo se iban desarrollando otros plaguicidas. Por un lado los insecticidas del grupo de los ésteres carbámicos, cuyo miembro más representativo es el carbaril, comercializado a partir de 1955 (Cremllyn, 1995); por otro, los herbicidas derivados del ácido fenoxiacético, el MCPA (ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético), el 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) y el 2,4,5-T (ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético) son los más representativos. Los dos últimos, denominados más tarde herbicidas hormonales, se usaron en mezcla como arma

química durante la Guerra de Vietnam, dándoles el sobrenombre de “*Agente Naranja*” (Ferrer, 2003).

En 1952, Dupont introdujo los plaguicidas derivados de la urea, como el monuron, el diuron o el linuron, que fueron usados como herbicidas de forma sistematizada. En general, estas sustancias resultaron persistentes, de hecho, una aplicación al suelo podía evitar la germinación de la maleza durante un año. Esta cualidad hace que sea fácil encontrar residuos de estos plaguicidas en las aguas subterráneas (Barberá, 1989). El captan, desarrollado en 1951, fue un importante descubrimiento como fungicida, y precursor del grupo de las tioftalimidias (folpet y el captafol). En 1958, se introducen dos herbicidas del tipo bipyridilo, el diquat y el paraquat, que no dejaban residuos en el suelo, aunque su aplicación y manejo requería precauciones especiales. A finales de los años sesenta aparecieron en el mercado importantes clases de fungicidas sistémicos, como los benzimidazoles y las pirimidinas, las morfolininas, antibióticos y nuevos organofosforados (Barberá, 1989; Cremlym, 1995).

Desde finales del siglo XX hasta la actualidad, el empleo de plaguicidas químicos ha seguido una progresión ascendente y, a pesar de ello, los problemas de plagas y enfermedades en los cultivos se han agravado debido a varias causas (Coscollá y Coscollá, 2006):

- Empleo de variedades más productivas, de mejores características, más sofisticadas pero también más sensibles a patógenos.
- Incremento en extensión de monocultivos que proporcionan un medio más favorable para el desarrollo de plagas, y el aumento del abonado nitrogenado, que hace a las plantas más sensibles al ataque de ciertos parásitos.
- La globalización del comercio, que facilita el intercambio de productos vegetales entre distintas zonas geográficas y con ello, el transporte y establecimiento de parásitos distintos en zonas donde antes no existían.

- Y también, el uso indiscriminado de plaguicidas químicos que ha provocado desequilibrios biológicos, favoreciendo la aparición de nuevas plagas y la intensificación de los ataques de las ya existentes.

En la actualidad, la FAO apuesta por el manejo integrado de plagas para reducir la dependencia de los plaguicidas y los riesgos asociados a su empleo, y fomentar prácticas de producción sostenible. Con programas de este tipo han demostrado que se puede reducir el uso de plaguicidas sin disminuir el rendimiento de las cosechas (FAO, 2010).

1.3. DEFINICIÓN DE PLAGUICIDA DE USO AGRÍCOLA Y MARCO JURÍDICO VIGENTE

La FAO denomina plaguicida a cualquier sustancia destinada a prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o piensos, o que pueda administrarse a los animales para combatir ectoparásitos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladores del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o inhibidores de la germinación, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra el deterioro durante el almacenamiento y transporte. El término excluye, normalmente, los fertilizantes, nutrientes de origen vegetal o animal, aditivos alimentarios y medicamentos veterinarios (FAO, 2016b).

La Unión Europea denomina *productos fitosanitarios* a los plaguicidas de uso agrícola que se definen, según el Reglamento 1107/2009/CE relativo a su comercialización (DOUE, 2009a), como aquellos productos que contengan o estén compuestos de sustancias activas, protectores y/o sinergistas, destinados a los siguientes usos:

- Proteger los vegetales o los productos vegetales de todos los organismos nocivos o evitar la acción de estos, excepto cuando dichos productos se

utilicen principalmente por motivos de higiene y no para la protección de vegetales o productos vegetales

- Influir en los procesos vitales de los vegetales como, por ejemplo, las sustancias que influyen en su crecimiento, pero de forma distinta de los nutrientes.
- Mejorar la conservación de los productos vegetales, siempre y cuando las sustancias o productos de que se trata no estén sujetos a disposiciones comunitarias especiales sobre conservantes.
- Destruir vegetales o partes de vegetales no deseados, excepto las algas, a menos que los productos sean aplicados en el suelo o el agua para proteger los vegetales.
- Controlar o evitar el crecimiento no deseado de vegetales, excepto las algas, a menos que los productos sean aplicados en el suelo o el agua para proteger los vegetales.

Por *sustancia activa* se entienden cualquier sustancia, incluidos los microorganismos, que ejerza una acción general o específica contra los organismos nocivos o en los vegetales, partes de vegetales o productos vegetales. Los *protectores* son sustancias o preparados, que se añaden a un producto fitosanitario para eliminar o reducir los efectos fitotóxicos del producto fitosanitario en determinadas plantas; y *sinergistas* son aquellas sustancias o preparados que, pese a presentar una actividad fitosanitaria escasa o nula, puedan aumentar la actividad de las sustancias activas de un producto fitosanitario.

En cuanto a los residuos de los plaguicidas agrícolas o fitosanitarios, este Reglamento 1107/2009/CE define el término *residuo* como una o varias sustancias que se encuentren en o sobre vegetales o productos vegetales, productos animales comestibles, el agua potable u otros lugares del medio ambiente y que sean resultado de la utilización de un producto fitosanitario, incluidos sus metabolitos y los productos resultantes de su descomposición o reacción.

El Reglamento 1107/2009/CE, junto con otras dos disposiciones, forman el marco jurídico vigente de la Unión Europea en materia de plaguicidas de uso agrícola:

- Directiva 2009/128/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, por la que se establece el marco de la actuación comunitaria para conseguir un uso sostenible de los plaguicidas (DOUE, 2009b).
- Reglamento 1107/2009/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009 relativo a la comercialización de productos fitosanitarios y por el que se derogan las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE del Consejo.
- Reglamento 1185/2009/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 25 de noviembre de 2009, relativo a las estadísticas de plaguicidas (DOUE, 2009c).

Estos tres instrumentos normativos son el resultado del desarrollo de la *Estrategia Temática sobre el Uso Sostenible de los Plaguicidas*, adoptada por la Comisión Europea el 12 de julio de 2006 (Comisión Europea, 2006). Esta *Estrategia* estableció los siguientes objetivos:

- Reducir al mínimo los riesgos y peligros para la salud y el medio ambiente que supone el uso de plaguicidas.
- Mejorar los controles sobre el uso y la distribución de plaguicidas.
- Reducir los niveles de materias activas nocivas utilizadas, en particular mediante la sustitución de las más peligrosas por alternativas más seguras.
- Fomentar las prácticas agrícolas que impliquen un uso reducido de plaguicidas o que no los utilicen.
- Establecer un sistema transparente para supervisar y comunicar los avances logrados en el cumplimiento de los objetivos de la Estrategia.

A pesar de este cumplido marco normativo, la autorización o prohibición de sustancias activas en uso, o de nuevas formulaciones, suscita, algunas veces, mucha controversia. El último caso conocido es el del herbicida glifosato, cuya autorización para su uso agrícola caducaba el 30 de junio de 2016 y que ha sido prorrogada por la

Comisión Europea 18 meses más, hasta el 31 de diciembre de 2017 (DOUE, 2016a), fecha en que la Agencia Europea de Productos Químicos publicará su informe definitivo sobre los efectos de esta sustancia en la salud humana, a partir del cual, podrá alargar o retirar el permiso para el uso de este herbicida. La polémica surgió debido a que la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC), dependiente de la OMS, incluyó, en marzo de 2015, al glifosato en la lista 2A de productos o agentes que probablemente provocan cáncer en humanos (IARC, 2015).

España incorporó a su ordenamiento jurídico el Reglamento 1107/2009/CE a través del Real Decreto Real Decreto 1311/2012, de 14 de septiembre, por el que se establece el marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios (BOE, 2012), y el 10 de diciembre de 2012 se aprobó el Plan de Acción Nacional para el uso sostenible de productos fitosanitarios (MAGRAMA, 2012), de acuerdo con lo indicado en el artículo 4 de la Directiva 2009/128/CE.

En el Plan de Acción Nacional para el uso sostenible de productos fitosanitarios (PAN) se establecen objetivos, medidas, calendarios e indicadores para introducir criterios de sostenibilidad en el uso de productos fitosanitarios para el periodo comprendido entre los años 2013 a 2017.

Los objetivos generales del PAN son:

- Fomentar la Gestión Integrada de Plagas para preservar un sector agrícola, forestal y alimentario próspero, que asegure una contribución positiva al medio ambiente, mediante un modelo sostenible de producción compatible con la utilización racional de productos fitosanitarios.
- Reducir los riesgos y efectos derivados de la utilización de productos fitosanitarios, especialmente en el ámbito de la salud humana y del medio ambiente.

Para la consecución de estos objetivos generales, el PAN plantea unos objetivos específicos prioritarios, que se articulan en medidas o grupos de medidas. Los objetivos específicos que se pretenden conseguir con el PAN son:

- Mejorar la formación e información sobre el uso sostenible y seguro de productos fitosanitarios.
- Fomentar la investigación, innovación y la transferencia tecnológica en la gestión integrada de plagas y en el uso sostenible de productos fitosanitarios.
- Fomentar la Gestión Integrada de Plagas para conseguir un uso racional de los productos fitosanitarios.
- Promover la disponibilidad de productos fitosanitarios eficaces en el control de plagas, enfermedades y malas hierbas, a la vez que respetuosos con la salud y el medioambiente.
- Fomentar técnicas que minimicen el riesgo de la utilización de productos fitosanitarios.
- Intensificar los programas de vigilancia sobre la comercialización y uso de los productos fitosanitarios.
- Reducir el riesgo derivado de la utilización de productos fitosanitarios en áreas sensibles y espacios naturales objeto de especial protección

No hay que olvidar otros instrumentos jurídicos de índole internacional, suscritos por España, y que regulan el uso de ciertos plaguicidas de uso agrícola. El más relevante es el Convenio de Estocolmo sobre Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs), firmado el 23 de mayo de 2001, por el que se aprobó la prohibición del uso de determinados plaguicidas organoclorados, entre otros compuestos, la conocida como *docena sucia*: bifenilos policlorados, hexaclorobenceno, DDT, aldrin, dieldrin, endrin, clordano, heptacloro, toxafeno, mirex, dioxinas y furanos (MMA, 2007).

En materia de aguas, la Directiva Marco 2000/60/CE (DOUE, 2000b), con la promulgación de la Decisión 2455/2001 (DOUE, 2001), incluyó en su Lista de Sustancias Prioritarias (anexo X de la Directiva Marco) un total de 12 plaguicidas de

uso agrícola (alacoloro, atrazina, clorofenvinfos, cloropirifos, diuron, endosulfan, hexaclorobenceno, hexaclorociclohexano-lindano, isoproturon, pentaclorofenol, trifluralina y simazina) de entre las 33 sustancias recogidas. De la Directiva Marco emanan el resto de disposiciones en política de aguas, como la Directiva 2008/105/CE (DOUE, 2008a) que establece las Normas de Calidad Ambiental (NCA), para limitar las concentraciones de las citadas sustancias prioritarias en las aguas superficiales de la Unión Europea y que, incorporó, a su vez, 5 nuevos plaguicidas (aldrin, dieldrin, endrin, isodrin y DDT). Recientemente, la Directiva 2013/39/UE (DOUE, 2014a), modificó la lista de sustancias prioritarias a vigilar en las aguas superficiales, aumentando el número de plaguicidas de uso agrícola en 9 sustancias más (dicofol, quinoxifeno, aclonifeno, bifeno, cibutrina, cipermetrina, heptacoloro y epóxido de heptacoloro, y terbutrina), lo que fue transpuesto al ordenamiento español por el Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental (BOE, 2015), y que derogó el anterior Real Decreto 60/2011 (BOE, 2011).

Respecto del control de los residuos de plaguicidas en alimentos, la Unión Europea puso en marcha en 2008 un programa plurianual de control destinado a garantizar el respeto de los límites máximos de residuos de plaguicidas en los alimentos de origen vegetal y animal (DOUE, 2008b), así como a evaluar el grado de exposición de los consumidores a estos residuos. Al primer programa de control para 2009, 2010 y 2011 (Reglamento (CE) 1213/2008 de la Comisión, de 5 de diciembre de 2008), le siguieron el Reglamento de Ejecución (UE) 788/2012 de la Comisión, de 31 de agosto de 2012, para 2013, 2014 y 2015 (DOUE, 2012), el Reglamento de Ejecución (UE) 400/2014 de la Comisión, de 22 de abril de 2014, para 2015, 2016 y 2017 (DOUE, 2014b), el Reglamento de Ejecución (UE) 2015/595 de la Comisión, de 15 de abril de 2015, que establece el control para los años 2016, 2017 y 2018 (DOUE, 2015), y el 1 de enero de 2017, entró en vigor el Reglamento de Ejecución (UE) 2016/662 de la Comisión, de 1 de abril de 2016, relativo a un programa plurianual coordinado de control de la Unión para 2017, 2018 y 2019, que derogó al anterior (DOUE, 2016).

Estos programas consisten en la toma de muestras de lotes aleatorios de mercancías alimentarias, incluidos los alimentos para lactantes y niños de corta edad y los productos procedentes de la agricultura ecológica, y en el análisis de un determinado número de plaguicidas (más de 150 plaguicidas en el Reglamento de Ejecución (UE) 2016/662), cuyos resultados deberán ser comunicados a la Unión Europea, a más tardar, al año siguiente de la toma de las muestras.

Por último, hay que señalar que en la normativa vigente en materia de suelos contaminados también se hace referencia a plaguicidas de uso agrícola, en particular a los persistentes. Sin embargo, sobre esta materia de protección del suelo, existen muchas diferencias entre los instrumentos jurídicos desarrollados por los distintos países de la Unión Europea. Países como Holanda, Alemania o Dinamarca, fueron pioneros en regular la protección de los suelos, debido principalmente a una industrialización más temprana que provocó contaminación y catástrofes ambientales que obligaron a esta toma de conciencia ambiental (De la Varga, 2009). En España, los niveles de protección de los suelos se disponen en el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados (BOE, 2005). Este Real Decreto limita la contaminación por plaguicidas, como los organoclorados, a reducidas concentraciones, pero el nivel de protección resulta muy inferior al de otros países. Por ejemplo, en Holanda la suma de DDTs (DDT, DDD y DDE) no debe superar los 10 ng g^{-1} (peso seco) (VROM, 2000), valor entendido para la sostenibilidad del suelo y el cumplimiento de sus funcionalidades para los seres humanos, la vida vegetal y animal; mientras que, en España este valor puede ascender hasta los 1.500 ng g^{-1} (peso seco) para el uso de suelo con mayor protección. Salvo el caso de los DDTs, los valores más generalizados para los OCPs, regulados en el RD 9/2005, son los 10 ng g^{-1} , que resultan hasta 3 y 4 órdenes de magnitud superiores a los niveles de referencia establecidos por la legislación holandesa.

En la Comunidad Autónoma de Galicia existe, además, una norma específica para el hexaclorociclohexano en el ámbito de suelos contaminados. El Decreto

263/1999, de 30 de septiembre, por el que se fija la concentración límite en suelos afectados por vertidos de residuos de HCH, establece, con carácter general, la intervención en el caso de suelos que sobrepasen los 2 mg kg^{-1} (2.000 ng g^{-1}) de concentración de HCH total (DOG, 1999).

1.4. CLASIFICACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS DE USO AGRÍCOLA

Los plaguicidas agrícolas pueden clasificarse atendiendo a distintos criterios, como por ejemplo: acción específica, familia química, toxicidad, origen, tipo de presentación, persistencia, etc.

1.4.1 Clasificación según el tipo de acción

Considerando su acción específica pueden clasificarse en los siguientes grupos (Pramauro, 1990):

- *Bactericidas*: para el control de bacterias.
- *Fungicidas*: para el control de hongos parásitos.
- *Herbicidas*: para el control de “malas hierbas”.
- *Insecticidas*: para el control de insectos (pulgonos, cochinillas; etc.).
- *Acaricidas*: para el control de los ácaros.
- *Molusquicidas*: para el control de babosas y caracoles.
- *Nematicidas*: para el control de nemátodos.
- *Rodenticidas*: para el control de roedores (ratas, ratones, topillos).
- *Virucidas*: para el control de virus.
- *Avicidas*: para el control de aves dañinas para los cultivos.

1.4.2 Clasificación según la estructura química

Atendiendo a su estructura química, la clasificación es muy extensa, ya que en la actualidad, y debido al desarrollo de la ciencia y de la industria química, el número de familias supera las 60 clases (Pesticide Action Network, 2016). De todas ellas, las más relevantes, por su elevada implantación a nivel mundial y la popularidad de sus representantes (Barberá, 1989; Cremllyn, 1995) son las que se indican a

continuación. En la Figura 1.3 se incluyen ejemplos de cada familia química descrita.

1.4.2.1 Organoclorados

Se trata, principalmente, de sustancias insecticidas compuestas en su mayor parte por carbono, hidrógeno y cloro. Se consideran compuestos semivolátiles, por su relativamente baja presión de vapor, permanecen mucho tiempo en el ambiente y se acumulan en las grasas de los organismos vivos, por lo que se produce bioacumulación y biomagnificación conforme ascienden en las cadenas tróficas. Debido a estas características muchos de ellos son considerados Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs), objeto de numerosos convenios e instrumentos legislativos para su regulación. Estos plaguicidas son sospechosos de acción como disruptores endocrinos, otros debilitan el sistema inmunológico y algunos tienen efectos cancerígenos (Martínez, 2001).

Generalmente, dentro de esta familia se establecen tres subgrupos (Concha-Graña, 2004):

- *DDT y análogos*: todos ellos son muy estables químicamente, muy poco solubles en agua, y tiene un enorme potencial de bioacumulación. Los productos de degradación del DDT, DDD (dicloro difenil dicloroetano) y DDE (dicloro difenil dicloroetileno) son todavía más persistentes y acumulables que el producto de partida. Otro análogo es el metoxicloro, menos tóxico que el DDT pero de baja eficacia insecticida.
- *Isómeros de hexaclorociclohexano*: de todos los isómeros, el gamma-HCH (lindano) es el único con capacidad insecticida (Rodríguez, 2009) y la exposición excesiva a este plaguicida puede afectar a muchos órganos vitales y a los sistemas nervioso, reproductor e inmunológico (Concha-Graña, 2004).
- *Derivados del ciclodieno*: Se generan mediante una reacción de *Diels-Alder* entre un dieno (alquenos que contienen dos dobles enlaces carbono-carbono) y un dienófilo (alqueno simple), originando compuestos de estructura química muy compleja y muy tóxicos. Los

más conocidos son: aldrin y su epóxido (dieldrin), isodrin y su epóxido (endrin), clordano, endosulfan y el heptacloro y su epóxido, más tóxico y persistente que el primero.

1.4.2.2 Organofosforados

Estos plaguicidas, en su mayoría insecticidas y herbicidas, son ésteres o amidas derivadas del ácido fosfórico, tiofosfórico, ditiofosfórico, fosfónico y fosfínico (Sánchez-Martín y Sánchez-Camazano, 1984). Son compuestos solubles en agua, fácilmente hidrolizables y tienden a degradarse rápidamente, aunque pequeñas cantidades pueden persistir y terminar en la comida y en el agua potable (Martínez, 2001). Su mecanismo de actuación se basa en la inhibición de la actividad de la acetilcolinesterasa (efecto sobre la transmisión nerviosa) y, entre otros, destacan el paration, diclorvos, dimetoato, metidation, clorpirifos, fosfalona, glifosato, etc.

1.4.2.3 Carbamatos, tiocarbamatos y ditiocarbamatos

Derivan del ácido carbámico, que no se conoce libre, aunque sí sus ésteres y derivados nitrogenados y sulfurados. Se trata de un grupo con modos de acción muy diversos: insecticida, fungicida, desinfectante de suelo, herbicida. Sus mecanismos de actuación se basan en la inhibición de la colinesterasa (carbamatos y tiocarbamatos) y en otros procesos más complejos, como el impedimento de la división celular (ditiocarbamatos). Presentan ciertas ventajas frente a los organofosforados: mayor eficacia contra insectos resistentes y mayor seguridad de aplicación; pero también desventajas: más caros y difíciles de producir y muy tóxicos para insectos polinizadores (Sánchez-Martín y Sánchez-Camazano, 1984). Algunos de sus representantes son: propoxur, carbaril, carbofurano, aldicarb, metiocarb, fenmedifan, desmedifan, asulam, EPTC (s-etil dipropil-tiocarbamato), mancozeb, maneb, ziram, tiram, propineb, metiram, zineb.

1.4.2.4 Piretrinas y piretroides

Las piretrinas son sustancias naturales que se obtienen del piretro, extracto de las plantas *Chrysanthemum cinerariaefolium* y *Chrysanthemum cinereum* (Agency

for Toxic Substances and Disease Registry-ATSDR, 2003). Son empleadas como insecticidas, aunque no a gran escala. El desarrollo de piretrinas sintéticas y productos análogos dio lugar al grupo de piretroides, menos degradables que las piretrinas naturales y más tóxicas (Mueller-Beilschmidt, 1990). Poseen principalmente acción insecticida y acaricida, interviniendo a nivel de membrana neuronal, y se sospecha que muchos puedan actuar como disruptores endocrinos. Algunos ejemplos son: lambda-cihalotrina, cipermetrina, deltametrina, fenvalerato, fluvalinato.

1.4.2.5 Derivados piridínicos y biperidilos

El nexo común de estas familias químicas es el de poseer núcleos heterocíclicos en su estructura (uno o dos, respectivamente), pero su modo de acción puede ser completamente diferente entre los distintos compuestos que se puedan formar con ellos (Cremlym, 1995). Mayoritariamente actúan como herbicidas, por ejemplo: picloran y triclopir (derivados de piridina), paracuat y dicuat (biperidilos).

1.4.2.6 Derivados del ácido fenoxiacético

Son compuestos de acción herbicida, que por poseer cierta actividad hormonal, han recibido el nombre, junto con otros homólogos, de herbicidas hormonales (Baselt, 1988). Los productos que se consideran prototipo de esta clase de herbicidas son el 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), el 2,4,5-T (ácido 2,4,5- triclorofenoxiacético) y el MCPA (ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético). Los Oxi-fenoxiácidos son otro grupo derivado al que pertenecen herbicidas de renombre como el diclofop-metil y el fenoxaprop-p-etil.

1.4.2.7 Derivados de la urea

Este grupo de plaguicidas de acción herbicida pueden considerarse derivados de la urea por sustitución total o parcial de los hidrógenos de los grupos amino por radicales orgánicos (fenilo). Recientemente, han sido objeto de una mayor atención debido a su alta biotoxicidad y posibles propiedades cancerígenas, además de por su facilidad para contaminar las aguas superficiales, debido a las bajas volatilidad, biodegradación y adsorción en los suelos (Mendoza-Huizar,

2015). Los más conocidos de este grupo son: diuron, linuron, isoproturon y monuron.

1.4.2.8 Dinitrofenoles

Estas sustancias poseen en su estructura un núcleo aromático con dos grupos nitro, enlazados. Actúan mayoritariamente como insecticidas, fungicidas y herbicidas. Son compuestos que tienden a retenerse en los suelos, limitando así su movilidad y biodisponibilidad (Ye y Lemley, 2009). En esta familia destacan el DNOC (dinitro-orto-cresol), dinocap y dinoseb.

1.4.2.9 Triazinas

Son compuestos derivados de heterociclos con tres átomos de nitrógeno. Las triazinas han alcanzado una gran extensión por sus propiedades herbicidas, cuyo modo de actuar combina varios efectos (inhibición de la síntesis de clorofila, efectos sobre la respiración y transpiración de la planta, etc.). Estos herbicidas son, en general, persistentes (Navarro *et al.*, 2004; Koskinen y Banks, 2008;). Entre las triazinas más populares están: simazina, atrazina, terbutilazina, cianazina, desmetrina.

1.4.2.10 Estanno-orgánicos

Son complejos organometálicos con núcleo de estaño. Sus principales aplicaciones son como fungicidas y acaricidas, y son potenciales disruptores endocrinos (Ma *et al.*, 2016). A este grupo pertenecen: cihexatin, azociclotina.

1.4.2.11 Inorgánicos

Son los plaguicidas más conocidos por su antigüedad y su extensión de empleo. Es un grupo muy numeroso en el que destacan los siguientes: arseniatos (sales de plomo y calcio), azufre y polisulfuros, compuestos cúpricos, derivados fluorados, ácido cianhídrico, sales mercúricas (Barberá, 1989).

1.4.2.12 De origen vegetal

De esta categoría son el piretro, rotenona y nicotina, de poder insecticida (Cremlym, 1995).

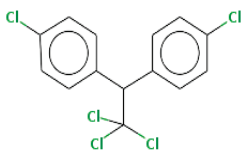
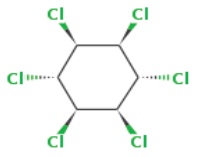
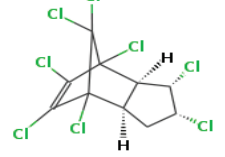
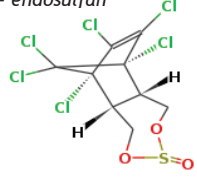
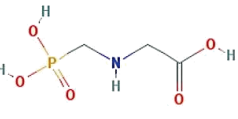
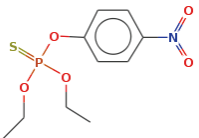
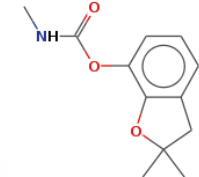
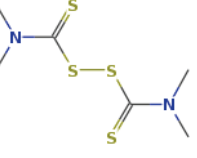
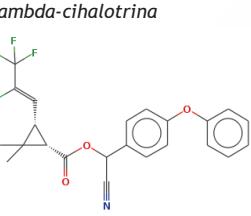
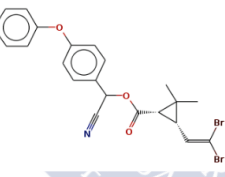
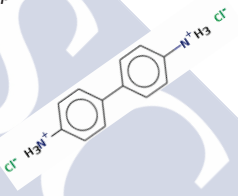
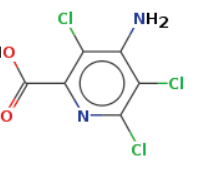
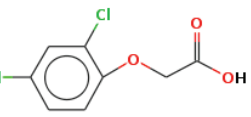
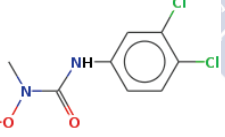
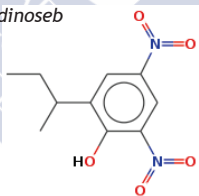
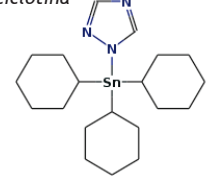
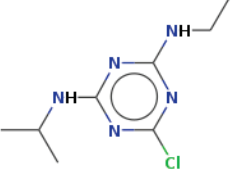
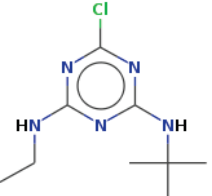

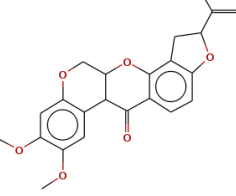
Grupos de plaguicidas según su estructura química			
Organoclorados			
DDT 	γ -HCH (lindano) 	cis-clordano 	alfa- endosulfan 
Organofosforados		Carbamatos, tiocarbamatos y ditiocarbamatos	
glifosato 	paration 	carbofurano 	tiram 
Piretrinas y piretroides		Derivados piridínicos y bipiridilos	
lambda-cihalotrina 	deltametrina 	paracuat 	picloram 
Der. ácido fenoxiacético	Der. de la urea	Dinitrofenoles	Estanno-orgánicos
2,4-D 	linuron 	dinoseb 	azociclotina 
Triazinas		Inorgánicos	De origen vegetal
atrazina 	terbutilazina 	ión arseniato 	rotenona 

Figura 1.3. Clasificación de plaguicidas según la estructura química (Barberá, 1989; Cremlym, 1995) y algunos ejemplares (NIST, 2016).

1.4.3 Clasificación según su toxicidad

Para la clasificación de los plaguicidas en cuanto a su toxicidad se pueden utilizar distintos criterios.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece una clasificación a través de la dosis letal media (DL50), que es la estimación estadística de la cantidad de una sustancia tóxica, por peso corporal (mg kg^{-1}), necesaria para matar al 50% de animales de experimentación (usualmente ratas de laboratorio) en los que se ensaya el efecto letal de la sustancia, administrándola por vía oral o dérmica, durante un período de tiempo determinado y seguimiento en un período post-exposición (WHO, 2004) (Tabla 1.2). Cuando la exposición a la sustancia tóxica es a través del aire o el agua se le denomina concentración letal media (CL50) y se expresa en mg L^{-1} . Ambos parámetros varían conforme a múltiples factores como, la presentación del producto (sólido, gel, líquido, gas, polvo, etc.), la vía de entrada (oral, dérmica, respiratoria), la temperatura, la dieta, la edad, el sexo, etc. Al basarse en la observación de especies animales, es importante señalar que estos indicadores no proporcionan información sobre los efectos crónicos, ni sobre la citotoxicidad de algún compuesto (Ramírez y Lacasaña, 2001).

En España, el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) establece otro tipo de clasificación toxicológica (Tabla 1.3), haciendo referencia a los efectos sobre la salud de las personas y sobre el medio ambiente.

Tabla 1.2. Clasificación toxicológica recomendada por la OMS (WHO, 2004) en función de la DL50, y ejemplos de plaguicidas (Ramírez y Lacasaña, 2001)

CLASIFICACIÓN	VÍA ORAL		VÍA TÓPICA		EJEMPLOS PLAGUICIDAS
	Sólidos	Líquidos	Sólidos	Líquidos	
	(mg kg ⁻¹)				
Ia Extremadamente tóxicos	≤ 5	≤ 20	≤ 10	≤ 40	paration, dieldrin
Ib Altamente tóxicos	5-50	20-200	10-100	40-400	eldrin, diclorvos
II Moderadamente tóxicos	50-500	200-2000	100-1000	400-4000	DDT, clordano
III Ligeramente tóxicos	> 500	> 2000	> 1000	> 4000	malation

Tabla 1.3. Clasificación del INSHT de las sustancias químicas peligrosas, incluidos los plaguicidas, según los efectos a la salud y al medio ambiente (INSHT, 2004).

CLASIFICACIÓN	EFFECTOS SOBRE LA SALUD
Muy tóxicos	Las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea en muy pequeña cantidad puedan provocar efectos agudos o crónicos e incluso la muerte
Tóxicos	Las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea en pequeñas cantidades puedan provocar efectos agudos o crónicos e incluso la muerte
Nocivos	Las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea puedan provocar efectos agudos o crónicos e incluso la muerte
Corrosivos	Las sustancias y preparados que, en contacto con tejidos vivos puedan ejercer una acción destructiva de los mismos
Irritantes	Las sustancias y preparados no corrosivos que, en contacto breve, prolongado o repetido con la piel o las mucosas puedan provocar una reacción inflamatoria
Sensibilizantes	Las sustancias y preparados que por inhalación o penetración cutánea, puedan ocasionar una reacción de hipersensibilidad, de forma que una exposición posterior a esa sustancia o preparado dé lugar a efectos negativos característicos
Carcinogénicos (*)	Las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea, puedan producir cáncer o aumentar su frecuencia
Mutagénicos (*)	Las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea, puedan producir alteraciones genéticas hereditarias o aumentar su frecuencia
Tóxicos para la reproducción (*)	Las sustancias y preparados que, por inhalación, ingestión o penetración cutánea, puedan producir efectos negativos no hereditarios en la descendencia, o aumentar la frecuencia de éstos, o afectar de forma negativa a la función o a la capacidad reproductora
Peligrosos para el medio ambiente	Las sustancias o preparados que presenten o puedan presentar un peligro inmediato o futuro para uno o más componentes del medio ambiente

(*) Se diferencia en categorías 1, 2 o 3

Por su parte, la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) utiliza las propiedades carcinogénicas de las sustancias, sobre los seres humanos, para graduar su toxicidad (Tabla 1.4).

Tabla 1.4. Clasificación de las sustancias químicas cancerígenas según la IARC (2006).

GRUPO	DESCRIPCIÓN	OBSERVACIONES
1	El agente es cancerígeno para el ser humano	Esta categoría se utiliza cuando hay suficiente evidencia de carcinogénesis en humanos.
2A	El agente es probablemente cancerígeno para el ser humano	Esta categoría se utiliza cuando hay pruebas limitadas de carcinogénesis en humanos y pruebas suficientes de carcinogénesis en animales de experimentación.
2B	El agente es posiblemente cancerígeno para los seres humanos	Esta categoría se utiliza cuando hay pruebas limitadas de carcinogénesis en humanos y no hay suficiente evidencia de carcinogénesis en animales de experimentación. También se puede usar cuando no hay pruebas suficientes de carcinogénesis en humanos, pero hay suficiente evidencia de carcinogénesis en animales de experimentación.
3	El agente no es clasificable en cuanto a la carcinogénesis en seres humanos	Esta categoría se utiliza mayoritariamente para los agentes cuyas pruebas de carcinogénesis en humanos son inadecuadas e inadecuadas o limitadas en animales de experimentación.
4	El agente no es probablemente carcinógeno para los seres humanos	Esta categoría se utiliza para los agentes en los que la evidencia sugiere ausencia carcinogénesis en humanos y en animales de experimentación.

1.4.4 Clasificación según su vida media

La persistencia ambiental se suele evaluar a partir de la vida media de un compuesto, que se define como el tiempo necesario para que se degrade a la mitad la cantidad de sustancia originalmente presente en el medio (Navarro *et al.*, 2007). Para la clasificación de los plaguicidas según este criterio se pueden encontrar diferentes referencias bibliográficas. La clasificación recogida por Ramírez y Lacasaña (2001) se indica en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Clasificación de los plaguicidas según su vida media (Ramírez y Lacasaña, 2001).

PERSISTENCIA	VIDA MEDIA	EJEMPLOS PLAGUICIDAS
No persistente	De días hasta 12 semanas	malation, diazinon, carbaril
Moderadamente persistente	De 1 a 18 meses	paration
Persistente	De varios meses a 20 años	DDT, aldrin, dieldrin
Permanentes	Indefinidamente	mercuriales, sales de plomo y arsénico

La vida media de un plaguicida depende de las condiciones ambientales en las que se encuentre, lo que recoge la Agencia de Protección Medioambiental Americana (USEPA) para establecer su clasificación de la persistencia (Tabla 1.6.). Este concepto empezó a emplearse también a nivel legislativo y así, el Reglamento REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restrictions of Chemical*), de 18 de diciembre de 2006 (DOUE, 2006), incluyó una clasificación de las sustancias químicas en persistentes o muy persistentes según los siguientes criterios, clasificación que fue incorporada posteriormente al Reglamento 1107/2009/CE relativo a la comercialización de productos fitosanitarios:

- Una sustancia se considera persistente si:
 - su vida media en el medio ambiente marino supera los 60 días, o
 - su vida media en agua dulce o estuarina supera los 40 días, o
 - su vida media en sedimentos marinos supera los 180 días, o
 - su vida media en sedimentos de agua dulce o estuarina supera los 120 días, o
 - su vida media en el suelo supera los 120 días.

- Una sustancia se considera muy persistente si:
 - su vida media en agua marina, dulce o estuarina supera los 60 días, o
 - su vida media en sedimentos de agua marina, dulce o estuarina supera los 180 días, o
 - su vida media en el suelo supera los 180 días.

Tabla 1.6. Criterio de persistencia según la USEPA (1999).

VIDA MEDIA SEGÚN EL MEDIO	PERSISTENTE	MUY PERSISTENTE
Vida media en agua, sólidos y sedimentos	más de 60 días	más de 180 días
Vida media en aire	Más de 2 días	

Queda de manifiesto que los plaguicidas son un grupo de sustancias de características químicas, físicas, biológicas, toxicológicas, de persistencia, etc. muy variadas y diversas, con grandes diferencias entre ellas.

1.5. EL PAPEL DE SUELO EN LA DINÁMICA DE LOS PLAGUICIDAS EN EL MEDIO AMBIENTE

La presencia de plaguicidas en el suelo se debe principalmente a la aplicación de los mismos para la protección de los cultivos. Además, también pueden llegar a él como consecuencia del transporte eólico de partículas o restos vegetales (hojas, ramas, etc.) impregnados de plaguicidas y como consecuencia de la deposición, seca o húmeda, desde la atmósfera (Arias-Estévez, 2008).

El suelo es uno de los compartimentos ambientales donde se producen el mayor número de procesos, reacciones y transformaciones de los plaguicidas, condicionando su destino desde que son liberados al medio (Figura 1.4).

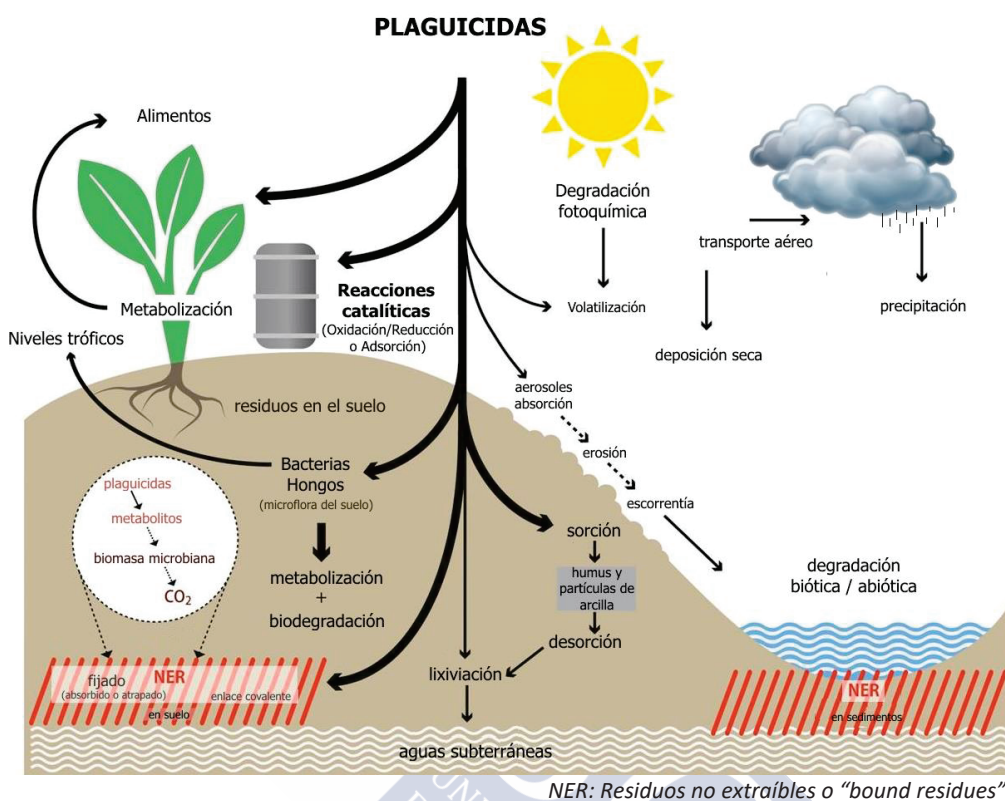


Figura 1.4. Procesos físicos, químicos, biológicos, y de transporte, que sufren los plaguicidas una vez liberados en el medio natural (adaptado de UFZ, 2016).

El comportamiento de los plaguicidas en los suelos está influido por muchos factores. Los más importantes son los que dependen de las propias características fisicoquímicas del compuesto (ej. presión de vapor, solubilidad en agua, estructura), del tipo de uso del suelo y su manejo (ej. cultivo, pasto,... laboreo, riego por inundación), de las propiedades del suelo (ej. pH, contenido en materia orgánica, humedad, textura) y de factores meteorológicos (ej. temperatura, pluviometría) (Arias-Estévez, 2008; Qu *et al.*, 2016). La Tabla 1.7 muestra un resumen con los factores influyentes en la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

Tabla 1.7. Factores que determinan el comportamiento de los plaguicidas en suelos.
Elaborado a partir de Arias-Estévez *et al.* (2008).

Plaguicida	Suelo	Emplazamiento	Clima
Naturaleza química	Textura, contenido en arcilla	Elevación, pendiente, orientación, ubicación geográfica	Movimiento de las masas de aire, viento
Volatilidad	Estructura, compactación	Cobertura vegetal (especies, densidad, distribución)	Temperatura, radiación solar
Solubilidad	Contenido y tipos de materia orgánica	Fauna (especies, densidad, distribución)	Precipitación, humedad relativa, evaporación
Concentración	Humedad	Poblaciones microbianas (especies, densidad, distribución)	
Formulación	pH	Uso de abonos y otras enmiendas	
Aplicación (método, época y momento, frecuencia, cantidad)	Contenido en óxidos e hidróxidos	Uso de otros plaguicidas y productos químicos Laboreo, cultivo, drenaje, irrigación Fuego, quema de restos de cosechas Medios adyacentes (campos, bosques, masas de aguas) Presencia de contaminantes	

Una vez que el plaguicida se encuentra en el suelo, puede seguir distintas vías (Arias-Estévez, 2008; Rodríguez, 2009):

- Moverse con el agua a través del perfil del suelo (lixiviación) o sobre él (escorrentía), hacia diferentes reservorios hidrológicos (acuíferos, ríos, aguas freáticas). Las pérdidas por escorrentía son normalmente menores del 5 % de la cantidad de pesticida aplicada.
- Difundirse desde una zona de alta concentración a otra de menor concentración. La difusión es un proceso mucho más lento que la lixiviación.
- Ser degradado química o fotoquímicamente, ser metabolizado en el mismo por parte de los microorganismos presentes (biodegradación) o bien ser tomado por las plantas (absorción radicular) y ascender en las cadenas tróficas.

- Volatilizarse hacia la atmósfera y transportarse hacia lugares lejanos, lo que significa que el suelo representa una fuente de emisión secundaria de plaguicidas.
- Ser retenido en la matriz del suelo.

De todos los procesos que gobiernan la dinámica de los plaguicidas en los suelos, el más relevante es el binomio adsorción-desorción (Gevao *et al.*, 2000). En el proceso de adsorción, las moléculas del plaguicida (adsorbato) pasan desde la fase acuosa hasta la superficie del suelo que actúa como adsorbente (Calvet, 1989). La naturaleza de este enlace, y su reversibilidad, condicionan la biodisponibilidad y la degradación del plaguicida en el suelo (Gevao *et al.*, 2000).

Una vez que el plaguicida es adsorbido en la superficie de un suelo, mecanismo que puede ser físico, químico, por interacciones electrostáticas, o mixto, se pueden distinguir dos fracciones: la que puede ser extraída fácilmente del suelo, sin alterar su estructura química, y la fracción no extraíble, más conocida por su término en inglés *bound residues* (Gevao *et al.*, 2000). La determinación de la fracción no extraíble de una sustancia se ensaya en laboratorio y puede resultar un poco arbitraria al variar los extractantes, la técnica de extracción, o los parámetros de la técnica (tiempo, intensidad, etc.). La definición de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) para este tipo de residuos no extraíbles, apunta hacia la metodología de extracción y la concreta como “*aquellos compuestos presentes en suelos, plantas o animales que persisten en la matriz después de la extracción, en la forma de la sustancia original o de sus metabolitos. El método de extracción no debe cambiar sustancialmente la naturaleza de los compuestos o la estructura de la matriz*” (Gevao *et al.*, 2000).

1.5.1 Componentes del suelo que influyen en la adsorción de los plaguicidas

La adsorción de plaguicidas en los suelos está directamente relacionada con el contenido de materia orgánica del suelo, con el tipo de filosilicatos de arcilla y con los óxidos de hierro y aluminio. Las propiedades fisicoquímicas como el pH, la humedad, la estructura o la textura del suelo generan las condiciones para que se

desarrollen unos u otros mecanismos de adsorción entre los plaguicidas y los componentes del suelo (Gevao *et al.*, 2000; Navarro *et al.*, 2007; Bronner y Goss, 2011).

La fracción coloidal del suelo es clave en el control de la adsorción de contaminantes orgánicos en los suelos (Rodríguez, 2009). Los coloides se definen operacionalmente como partículas de diámetro inferior a 10μ (Stumm, 1970), y comprenden nanopartículas naturales (<100 nm), filosilicatos de arcilla, sesquióxidos (óxidos e hidróxidos de Fe y Al), macromoléculas orgánicas, bacterias y virus (Led *et al.*, 2006). Su alta superficie específica y la presencia de carga eléctrica superficial confieren a la fracción coloidal su elevada capacidad de adsorción y reacción (Tavakkoli *et al.*, 2015).

Se puede distinguir entre fracción coloidal inorgánica y fracción coloidal orgánica (Bohn, 2001), aunque se trata de un sistema heterogéneo donde los dos tipos de coloides existen en mezclas, o en un complejo muy estrecho, y es difícil separar sus propiedades (Sánchez-Martín y Sánchez-Camazano, 1984).

En la mayoría de los suelos, los coloides de minerales arcillosos son más abundantes que los coloides orgánicos. El tipo de material de partida (roca madre) y el grado de meteorización determinan, entre otros, el tipo de arcilla presente en el suelo. Existe una gran variabilidad de tipos de arcillas, cuyas características específicas condicionan su capacidad de adsorción: su carga permanente y carga variable; el grado de cristalinidad; la superficie específica (desde los $15\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ de una caolinita cristalina hasta los $600\text{-}800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ de una vermiculita); la capacidad de intercambio iónico (que puede variar desde $1\text{ cmol}^+\text{ kg}^{-1}$ hasta los $150\text{ cmol}^+\text{ kg}^{-1}$ de una vermiculita); o su capacidad de hidratación o expansión (Bohn, 2001).

Dentro de la fracción coloidal inorgánica se incluyen los óxidos e hidróxidos de Fe y Al, que no poseen carga permanente y sus capacidades de intercambio de aniones o cationes dependen del pH del sistema. Puede ocurrir que recubrimientos de óxidos de hierro sobre las arcillas provoquen la neutralidad de parte de la carga eléctrica de éstas, o restrinjan la expansión y contracción de algunos minerales

expandibles (Contreras *et al.*, 2003). Tanto los oxi-hidróxidos como los minerales amorfos pueden encontrarse en muchos tipos de suelos, siendo especialmente frecuentes en suelos con propiedades ándicas y en Podzoles, así como en aquellos donde las condiciones de alteración son bastante intensas (Ferralesoles) (Barreal, 2002).

Las propiedades coloidales de la materia orgánica del suelo se deben al *humus*. El *humus* es un conjunto heterogéneo de sustancias que se definen en base a su comportamiento frente a determinados reactivos, separándose en una serie de fracciones según sean solubles o precipiten. Las fracciones principales en las que se clasifican las sustancias húmicas son: huminas (insolubles en álcalis); ácidos húmicos (solubles en álcalis, insolubles en ácidos); y ácidos fúlvicos (solubles en álcalis, solubles en ácidos) (Bohn, 2001).

Las sustancias húmicas son el principal componente de la materia orgánica del suelo y representan, al menos, el 50% de ésta (Simpson *et al.*, 2007). De forma muy condensada se puede decir que las sustancias húmicas son polímeros tridimensionales amorfos de elevado peso molecular, de colores oscuros, de carácter ácido, y que están constituidos por un núcleo principal (grupos aromáticos nitrogenados, como el indol y el pirrol, grupos bencénicos aromáticos, como el naftaleno y el benceno) unido a grupos reactivos (carboxílico, fenólico, alcohólico, ...), que le confieren sus propiedades físico-químicas, y a grupos de enlace (cadenas alifáticas) que favorecen su polimeración (Porta *et al.*, 2014).

El área superficial y la capacidad de adsorción del humus es superior al de las arcillas silicatadas. La superficie específica de un humus bien desarrollado puede llegar hasta los $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y presentar una elevada capacidad de cambio, hasta los $700 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ (Ziechmann, 1993; Porta *et al.*, 2014).

El humus tiene carga negativa dependiente del pH, debido fundamentalmente a la disociación de los H^+ de los grupos funcionales de carácter ácido. En condiciones de pH ácido y en presencia de grupos funcionales básicos como las aminas, la protonación confiere carga positiva al humus.

Las sustancias húmicas resultan de gran interés en la interacción con compuestos orgánicos, en especial con los plaguicidas, debido precisamente a sus propiedades (superficie reactiva, naturaleza polimérica, distintos grupos funcionales, sitios hidrófilos e hidrófobos en su estructura...). Estas sustancias pueden influir en el destino ambiental de los plaguicidas de diferentes modos (adsorción, solubilización, catalizando la degradación, etc.) pero, sin duda, el mecanismo de interacción más importante en el que participan es en la adsorción (Senesi, 1992). El proceso de adsorción puede involucrar enlaces covalentes, iónicos o de hidrógeno, mecanismos de transferencia de carga, cambio de ligando, fuerzas de Van der Waals, o retención hidrofóbica.

El contenido de sustancias húmicas en los suelos, y la tipología, depende de las características de la materia orgánica que dé origen a esas sustancias, la cual está condicionada por las propiedades típicas de cada lugar (formaciones vegetales, clima, condiciones atmosféricas, régimen de lluvias, hidrología, etc.) La transformación de esta materia orgánica, a su vez, está definida por las propiedades del suelo, como el pH, condiciones redox, temperatura, evapotranspiración, saturación de bases, presencia de hierro y de carbonatos activos, aluminio, contenido de arcillas y composición de la materia orgánica (relación C:N) entre otras (Camargo y Cruz, 1999). Por tanto, no es raro encontrar diferencias marcadas entre la composición elemental de las sustancias húmicas, incluso dentro de un mismo tipo de suelo.

En los suelos, ambas fracciones, mineral y orgánica, están íntimamente asociadas formando sistemas como los *complejos arcillo-húmicos* y *complejos organo-metálicos* (Porta *et al.*, 2014). Esta asociación puede originar cambios considerables en la capacidad de adsorción de las arcillas y su afinidad por unos u otros compuestos. Algunos autores indican que la interacción entre los componentes del suelo puede bloquear grupos funcionales, tanto de la superficie mineral como de la materia orgánica que la recubre, sin embargo, existe también la hipótesis de que dichas asociaciones se pueden complementar en cuanto a la adsorción de plaguicidas orgánicos, de modo que la adsorción puede verse incrementada cuando tiene lugar

sobre el agregado resultante de la asociación de las fracciones inorgánica y orgánica (Iglesias, 2005). Ésta es la teoría de base de las *organo-arcillas*, que son arcillas modificadas tecnológicamente para mejorar la adsorción de contaminantes orgánicos sobre arcillas naturales. Dado que la carga eléctrica de las arcillas es, en general, negativa y está compensada por cationes intercambiables, los cuales pueden estar más o menos hidratados, las arcillas naturales no son buenos adsorbentes de contaminantes orgánicos no iónicos, poco o nada solubles en agua. Sin embargo, si estos cationes inorgánicos se cambian por diversos cationes orgánicos, p. e. iones de amonio cuaternarios (hexadeciltrimetilamonio, tetrametilamonio, ...), la naturaleza hidrofílica de la arcilla cambia a organofílica, convirtiéndose en mejores adsorbentes de compuestos orgánicos hidrofóbicos. Estas arcillas modificadas pueden ser útiles en tratamientos de depuración de aguas y remediación de suelos contaminados por compuestos orgánicos como los plaguicidas (Gámiz *et al.*, 2012).

1.5.2 Mecanismos de adsorción de plaguicidas en suelos

Los mecanismos de adsorción pueden clasificarse en dos categorías principales: mecanismos de adsorción específica y no específica, según la naturaleza de las interacciones que se produzcan entre el adsorbato y los componentes del suelo. En la adsorción no específica, o fisiadsorción, los enlaces que se forman son de baja energía, de tipo electrostático o por fuerzas débiles tipo Van der Waals, mientras que la adsorción específica implica una interacción química de mayor energía, tipo enlace covalente, que conduce a uniones más estables (Haque, 1975; Barreal, 2002; Domènech y Peral, 2006).

Los mecanismos de interacción más conocidos entre plaguicidas y el suelo son: intercambio iónico, enlace de hidrógeno, ion-dipolo y coordinación, transferencia de carga, fuerzas de Van der Waals, retención hidrofóbica, cambio de ligando y enlace covalente (Gevao *et al.*, 2000). Los dos últimos pertenecen al grupo de mecanismos de adsorción específica y el resto al de adsorción no específica, si bien el mecanismo de retención hidrofóbica no debe tratarse como un proceso puro de adsorción, sino que se basa en un equilibrio de reparto entre la materia orgánica del suelo y la fase

acuosa del mismo. También se encuentra cierta controversia al incluir el proceso de intercambio iónico en una u otra categoría, según se considere como la formación de un *complejo de esfera externa* (adsorción no específica) o la de un *complejo de esfera interna* (adsorción específica) (Barreal, 2002). Otra diferencia entre mecanismos de adsorción específicos y no específicos es, que el primero se limita solo a la primera capa de interacción, mientras que la adsorción no específica puede producirse en multicapas (Contreras *et al.*, 2003). Gevao *et al.* (2000) incluye el *atrapamiento* o *secuestro* como un mecanismo de interacción adicional entre el suelo y los plaguicidas, que involucra al proceso de envejecimiento, es decir, a la permanencia del plaguicida en el suelo durante largo tiempo. Brevemente, se describen las características principales de estos mecanismos:

- *Intercambio iónico*: principalmente se trata de intercambio catiónico. Se produce cuando las moléculas del plaguicida tienen carácter catiónico o pueden protonarse en la solución del suelo y pueden ser adsorbidos en la superficie de los minerales de arcilla y por la materia orgánica, que se encuentran cargadas negativamente. El enlace tiene lugar fundamentalmente por fuerzas electrostáticas y es más o menos reversible en función de las condiciones del medio, en particular, del pH del sistema (Gevao *et al.*, 2000).
- *Enlace por puentes de hidrógeno*: los enlaces de hidrógeno se establecen entre grupos funcionales polares del plaguicida (p.ej. átomos electronegativos como el oxígeno o el nitrógeno) con grupos expuestos en la superficie de las arcillas, o de las sustancias húmicas del suelo (oxígenos o hidroxilos). Es un mecanismo relevante en la adsorción de plaguicidas polares no iónicos (Gevao *et al.*, 2000).
- *Ión-dipolo y coordinación*: esta interacción se produce entre cationes de cambio de los minerales de arcilla, especialmente metales de transición, y aniones o plaguicidas polares no iónicos capaces de donar electrones, formando un compuesto de coordinación. Cuando el metal se encuentra solvatado la interacción se produce a través de puentes de agua. El que se

produzcan puentes de agua o un puente catiónico depende de la naturaleza del grupo funcional y de la relativa facilidad con que pueda desorber los cationes intercambiables (Contreras *et al.*, 2003).

- *Transferencia de carga*: este tipo de interacción se produce a través de un mecanismo donador-aceptor de electrones, por tanto es necesaria la presencia de sustancias ricas en electrones, que actúen como donadoras, y sustancias con deficiencia de electrones, que los puedan aceptar. Las sustancias húmicas del suelo contienen estructuras de ambos tipos, ricas y deficientes en electrones, como los fenoles y las quinonas respectivamente, las cuales podrán establecer un complejo de transferencia de carga con plaguicidas que posean dichas propiedades alternativamente (Senesi, 1992).
- *Cación- π* es un mecanismo de atracción electrostático inducido por un catión entre dos superficies cargadas negativamente. En este tipo de interacción entran en juego los electrones dispuestos en orbitales p de moléculas aromáticas o de moléculas con dobles o triples enlaces. Este mecanismo se ha mostrado relevante en la adsorción de compuestos hidrofóbicos y plaguicidas organoclorados sobre superficies minerales y membranas cargadas negativamente (Zhu *et al.*, 2004; Banasiak *et al.*, 2011). La fortaleza de la interacción electrostática varía dependiendo del tipo de catión inductor, y del grado de hidratación del mismo.
- *Fuerzas de Van der Waals*: se trata de interacciones electrostáticas de corto alcance que se producen junto con otros mecanismos de adsorción más fuertes. La contribución de estas fuerzas aditivas se incrementa con el peso molecular de las sustancias y con su capacidad de adaptarse a la superficie del adsorbente. Son interacciones relevantes entre plaguicidas no iónicos y no polares con los ácidos húmicos del suelo (Gevao *et al.*, 2000), y también son importantes en la adsorción de compuestos orgánicos sin carga por los minerales de la arcilla. Estas interacciones se producen preferiblemente entre

las propias moléculas adsorbidas, que entre las moléculas adsorbidas y la superficie adsorbente (Contreras *et al.*, 2003).

- *Retención hidrofóbica*: en este caso, el plaguicida orgánico se distribuye, con base en un equilibrio de reparto, entre la materia orgánica y el agua del suelo (Gevao *et al.*, 2000). Las concentraciones del plaguicida en ambas fases estarán relacionadas por la correspondiente constante de equilibrio, denominada constante de distribución (K_D), que depende de la temperatura. El coeficiente de adsorción de cada sustancia, K_{oc} , determina este reparto en función de la fracción de carbono orgánico del suelo (f_{oc}): $K_D = K_{oc} \cdot f_{oc}$
 K_{oc} puede variar de unos suelos a otros, puesto que no tiene en cuenta las propiedades de la materia orgánica, como el carácter polar o no polar, su estructura o su configuración molecular (Rodríguez, 2009). Este coeficiente de adsorción puede determinarse en laboratorio a partir del coeficiente de reparto octanol-agua (K_{ow}), del compuesto en cuestión, que se define como la concentración del compuesto en n-octanol dividida por la correspondiente en agua. En general, compuestos de moléculas pequeñas y polares presentan valores de K_{ow} bajos y tienen poca tendencia a adsorberse en los suelos, mientras que los compuestos con moléculas grandes y poco polares o apolares, presentan altos valores de esta constante y una elevada tendencia a permanecer adsorbidos en el suelo. Este mecanismo de reparto hidrofóbico se demuestra relevante en la caso de la adsorción de plaguicidas organoclorados por sustancias húmicas del suelo (ácidos húmicos y fúlvicos) (Gevao *et al.*, 2000).
- *Cambio de ligando*: este tipo de adsorción se basa en la sustitución de ligandos relativamente débiles, como por ejemplo moléculas de agua de hidratación, unidos parcialmente a cationes polivalentes asociados a la materia orgánica o a los minerales de arcilla. Esta interacción se ha reportado para plaguicidas aniónicos (Gevao *et al.*, 2000) y también para plaguicidas polares sin carga (Contreras *et al.*, 2003).

- *Enlace covalente*: en la formación de enlaces covalentes entre los plaguicidas y los componentes del suelo, suelen intervenir reacciones de catálisis química, fotoquímica o enzimática, que originan uniones muy estables y, en su mayoría, irreversibles (Gevao *et al.*, 2000). Para que se produzca este tipo de enlace debe existir especificidad entre los grupos funcionales del adsorbato y del adsorbente. Así, los plaguicidas que pueden unirse covalentemente a la materia orgánica del suelo deben tener funcionalidades similares a los componentes del humus, por ejemplo, aquellos plaguicidas que se asemejan en su estructura a compuestos fenólicos. Debido a la heterogeneidad y complejidad de la materia orgánica del suelo es muy difícil de establecer los mecanismos exactos por los que los plaguicidas son incorporados al humus (Gevao *et al.*, 2000).
- *Atrapamiento*: tratado como un proceso de adsorción lenta, los plaguicidas hidrofóbicos y no polares pueden quedar retenidos durante largo tiempo en la matriz del suelo asociado a un proceso de envejecimiento. Se diferencia de otros mecanismos de adsorción en su cinética y en que el procedimiento de extracción de los compuestos “*secuestrados*” requiere de mayor tiempo e intensidad (Gevao *et al.*, 2000). Aunque se hable de un mecanismo de cinética más lenta que los otros mecanismos de adsorción descritos, esto no implica que no puedan producirse a la vez, pues el proceso de atrapamiento está ligado a la difusión de los plaguicidas a lugares remotos de la matriz del suelo y a la adsorción en microporos.

La adsorción de plaguicidas en el suelo involucra simultáneamente diferentes mecanismos, y es muy difícil de determinar la contribución de cada uno de ellos a la unión (Banasiak *et al.*, 2011), por lo que, el conocimiento exacto del proceso de adsorción es realmente complejo.

1.6. REFERENCIAS

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2003. Toxicological profile for pyrethrins and pyrethroids. U.S. Department of Health and Human Services. Georgia, Atlanta.
- Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J.; Mejuto, J. & García-Río, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 123 (4), 247-260.
- Banasiak, L.; van der Bruggen, B.; Schäfer, A.I. 2011. Sorption of pesticide endosulfan by electro dialysis membranes. *Chemical Engineering Journal* 166, 1, 233–239.
- Barberá, C. 1989. *Pesticidas Agrícolas*. Ed. Omega, S.A., Barcelona. ISBN 978-84-282-0852-9.
- Barreal, E. 2002. Adsorción de sulfatos en suelos con carga variable. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, A Coruña, España.
- Barrera, J.F. 2007. Manejo holístico de plagas: más allá del MIP. Memorias XXX Congreso Nacional de Control Biológico-Simposio del IOBC. México.
<http://www2.tap-ecosur.edu.mx/mip/pdf/05_MHP_MasAllaDelMIP.pdf>[Fecha de consulta: 30 de mayo de 2016]
- Baselt, R.C. 1988. *Biological monitoring methods for industrial chemicals*. 2nd ed., Littleton, Mass.: PSG Publishing, Chicago. ISBN: 0-88-416723-2
- Bloom, D.E. 2016. Convulsión Demográfica. *Finanzas & Desarrollo*, 6-11. Fondo Monetario Internacional Ed.
- Bohn, H.; McNeal, B.; O'Connor, G. 2001. *Soil Chemistry*. Third edition. Jon Wiley and Sons, Inc. New York. ISBN: 0-471-36339-1-90000
- Boletín Oficial del Estado (BOE). 2005. Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del

suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Ministerio de la Presidencia. BOE núm. 15, de 18 de enero de 2005.

Boletín Oficial del Estado (BOE). 2011. Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. BOE núm. 19, de 22 de enero de 2011.

Boletín Oficial del Estado (BOE). 2012. Real Decreto 1311/2012, de 14 de septiembre, por el que se establece el marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios. Ministerio de la Presidencia. BOE núm. 223, de 15 de septiembre de 2012.

Boletín Oficial del Estado (BOE). 2015. Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. BOE núm. 219, de 12 de septiembre de 2015.

Bronner, G.; Goss, K-U. 2011. Sorption of organic chemicals to soil organic matter: Influence of soil variability and pH dependence. *Environmental Science and Technology* 45, 1307–1312.

Calvet, R. 1989. Adsorption of Organic Chemicals in Soils. *Environmental Health Perspectives* 83, 145-177.

Camargo, M.; Cruz, L. 1999. Sustancias húmicas en aguas para abastecimiento. *Revista Ingeniería e Investigación* 44, 63-72. Universidad Nacional de Colombia (Ed).

Carmo, A.; Hundal, L.; Thompson, M. 2000. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: Application of unit equivalent freundlich coefficients. *Environmental Science Technology* 34, 4363-4369.

Carson, R. 1980. Primavera silenciosa. Grijalbo Ed., Barcelona. ISBN: 84-253-1243-4.

- Carvalho, F. P. 2006. Review. Agriculture, pesticides, food security and food safety. *Environmental Science & policy* 9, 685 – 692.
- Comisión Europea. 2006. La política comunitaria para un uso sostenible de plaguicidas. Origen de la estrategia. Oficina de Publicaciones Oficiales de las Comunidades Europeas. Luxemburgo.
- Contreras, M.; Escolano, O.; Rodríguez, V.; Díaz, F.; Pérez, R.; García, S.; García, F. 2003. Estudio de Adsorción de Fenantreno en Diferentes Tipos de Arcillas. Informes Técnicos Ciemat. Editorial CIEMAT. ISSN: 1135-9420.
- Concha-Graña, E. 2004. Desarrollo de métodos de análisis de plaguicidas organoclorados en matrices ambientales. Tesis doctoral. Universidad de A Coruña, España.
- Coscollá, R.; Coscollá, C. 2006. Cómo disminuir o eliminar los residuos de plaguicidas en frutas, hortalizas y alimentos transformados. PHYTOMA-España, Valencia. ISBN 84-932056-8-0.
- Cremlyn, R.J. 1995. Plaguicidas modernos y su acción bioquímica. Ed. Limusa, S.A. México. ISBN: 978-968-18-1367-3.
- De la Varga, A. 2009. El régimen jurídico de los suelos contaminados desde la perspectiva europea y su regulación en Alemania. Tesis doctoral. Universidad del País Vasco, España.
- Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2000a. Decisión 2000/801/CE, relativa a la no inclusión del lindano en el anexo I de la Directiva 91/414/CEE del Consejo y a la retirada de las autorizaciones de los productos fitosanitarios que contengan esta sustancia activa. DOUE núm. L 324, de 21 de diciembre de 2000.
- Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2000b. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. DOUE núm. L 327/1, de 22 de noviembre de 2000.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2001. Decisión 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de noviembre de 2001 por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. DOUE núm. L 331/1, de 15 de diciembre de 2001.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2004. Reglamento (CE) 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril de 2004, sobre contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la Directiva 79/117/CEE. DOUE núm. L 158, de 30 de abril de 2004.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2006. Reglamento (CE) 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos. DOUE núm. L 396, de 30 de diciembre de 2006.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2008a. Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. DOUE núm. L 348/84, de 24 de diciembre de 2008.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2008b. Reglamento (CE) 1213/2008 de la Comisión, de 5 de diciembre de 2008, relativo a un programa comunitario plurianual coordinado de control para 2009, 2010 y 2011 destinado a garantizar el respeto de los límites máximos de residuos de plaguicidas en los alimentos de origen vegetal y animal o sobre los mismos, así como a evaluar el grado de exposición de los consumidores a estos residuos. DOUE núm. L 328, de 6 de diciembre de 2008.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2009a. Reglamento (CE) 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios. DOUE núm. L 309/1, de 24 de noviembre de 2009.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2009b. Directiva 2009/128/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, por el que se establece el marco de la actuación comunitaria para conseguir un uso sostenible de los plaguicidas. DOUE núm. L 309/71, de 24 de noviembre de 2009.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2009c. Reglamento (CE) 1185/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 25 de noviembre de 2009, relativo a las estadísticas de plaguicidas. DOUE núm. L 324/1, de 10 de diciembre de 2009.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2012. Reglamento de Ejecución (UE) 788/2012 de la Comisión, de 31 de agosto de 2012, relativo a un programa plurianual coordinado de control de la Unión para 2013, 2014 y 2015 destinado a garantizar el respeto de los límites máximos de residuos de plaguicidas en los alimentos de origen vegetal y animal y a evaluar el grado de exposición de los consumidores a estos residuos. DOUE núm. L 235, de 1 de septiembre de 2012.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2014a. Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. DOUE núm. L 226/1, de 24 de agosto de 2014.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2014b. Reglamento de Ejecución (UE) 400/2014 de la Comisión de 22 de abril de 2014 relativo a un programa plurianual coordinado de control de la Unión para 2015, 2016 y 2017 destinado a garantizar el respeto de los límites máximos de residuos de plaguicidas en los alimentos de origen vegetal y animal y a evaluar el grado de exposición de los consumidores a estos residuos. DOUE núm. L 119/44, de 23 de abril de 2014.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2015. Reglamento de Ejecución (UE) 2015/595 de la Comisión, de 15 de abril de 2015, relativo a un programa plurianual coordinado de control de la Unión para 2016, 2017 y 2018 destinado a garantizar el respeto de los límites máximos de residuos de plaguicidas en los alimentos de origen vegetal y animal y a evaluar el grado de exposición de los consumidores a estos residuos. DOUE núm. L 99/7, de 16 de abril de 2015.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2016a. Reglamento de Ejecución (UE) (UE) 2016/1056 de la Comisión, de 29 de junio de 2016, que modifica el Reglamento de Ejecución (UE) 540/2011 por lo que respecta a la ampliación del período de aprobación de la sustancia activa glifosato. DOUE núm. L 173/52, de 30 de junio de 2016.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2016b. Reglamento de Ejecución (UE) 2016/662 de la Comisión, de 1 de abril de 2016, relativo a un programa plurianual coordinado de control de la Unión para 2017, 2018 y 2019 destinado a garantizar el respeto de los límites máximos de residuos de plaguicidas en y sobre los alimentos de origen vegetal y animal y a evaluar el grado de exposición de los consumidores a estos residuos. DOUE núm. L 115/2, de 29 de abril de 2016.

Diario Oficial de Galicia. 1999. Decreto 263/1999, do 30 de setembro, polo que se fixa a concentración límite en solos afectados por vertidos de residuos de HCH. Consellería de Medio Ambiente, Xunta de Galicia. DOG núm. 196, de 8 de outubro de 1999.

Domènech, X; Peral, J. 2006. Química ambiental de sistemas terrestres. Editorial Reverté, Barcelona. ISBN: 84-291-7906-2

Ferrer, A. 2003. Intoxicación por plaguicidas. Anales del sistema sanitario de Navarra 26 (1), 155-171.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). 2010. Menos plaguicidas y más cosechas e ingresos. Noticias.

<<http://www.fao.org/news/story/es/item/48986/icode/>>[Fecha de consulta: 30 de mayo de 2016]

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). 2016a. Programa de Manejo Integrado de Producción y Plagas en África.

<<http://www.fao.org/agriculture/ippm/activities/pesticide-risk-reduction/es/>>[Fecha de consulta: 30 de mayo de 2016]

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). 2016b. Codex Alimentarius Web.

<<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/glosario-de-terminos/es/>>[Fecha de consulta: 30 de mayo de 2016]

Gámiz, B.; Celis, R.; Cornejo, J.; Hermosín, M. 2012. Organoarcillas como enmiendas para aumentar la eficacia y reducir el impacto contaminante de herbicidas en suelos agrícolas. MACLA nº 16, 120-121. Revista de la sociedad española de mineralogía.

Gevao, B.; Semple, K.T.; Jones, K.C. 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* 108, 3-14.

Haque, R. 1975. Role of adsorption in studying the dynamics of pesticides in a soil environment. In: *Environmental Dynamics of Pesticides*. Haque R. and Freed V.H. Eds. Plenum Press, New York. ISBN: 978-1-4684-2864-3

Iglesias, A. 2005. Interacción de plaguicidas orgánicos con sistemas modelo de los componentes del suelo. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela. España.

International Agency for Research on Cancer (IARC). 2006. Preamble to the IARC monographs.

<<http://monographs.iarc.fr/ENG/Preamble/currentb6evalrationale0706.php>>[Fecha de consulta: 5 de junio de 2016]

International Agency for Research on Cancer (IARC). 2015. IARC Monographs Volume 112: evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides.

<<http://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/MonographVolume112.pdf>>

[Fecha de consulta: 10 de agosto de 2016]

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). 2004. NTP 635: Clasificación, envasado y etiquetado de las sustancias peligrosas. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. Madrid.

Koskinen, W.C.; Banks, P.A. 2008. Soil movement and persistence of triazine herbicides. En Levaron, H.M *et al.* (Eds), *The Triazine Herbicides*. Elsevier, San Diego CA. ISBN: 978-0-444-51167-6.

Ma, Y-N., Cao, C-Y.; Wang, Q-W.; Gui, W-J.; Zhu, G-N. 2016. Effects of azocyclotin on gene transcription and steroid metabolome of hypothalamic–pituitary–gonad axis, and their consequences on reproduction in zebrafish (*Danio rerio*). *Aquatic Toxicology* 179, 55-64.

March, G.J.; Oddino, C.M; Marinelli, A.D. 2010. Manejo de Enfermedades de los Cultivos según Parámetros Epidemiológicos. Biglia Impresores. Córdoba, Argentina. ISBN: 978-987-05-9063-7.

March, G.J. 2014. Agricultura y plaguicidas. Un análisis global. 1ª edición, Río Cuarto. Fundación agropecuaria para el desarrollo de Argentina. ISBN: 978-987-45427-1-7.

Martínez, M. J. 2001. Optimización del análisis de plaguicidas limitados por la ecoetiqueta Europea sobre algodón crudo. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, España.

Mathur, S.; Morley, H., 1978. Incorporation of methoxychlor-14C in model humic acids prepared from hydroquinone. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 20, 268-274.

Mendoza-Huizar, L.H. 2015. Chemical Reactivity of Isoproturon, Diuron, Linuron, and Chlorotoluron Herbicides in Aqueous Phase: A Theoretical Quantum Study Employing Global and Local Reactivity Descriptors. *Journal of Chemistry* 2015, 1-9.

- Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu (VROM). 2000. Ministerial Circular on Target and Intervention Values for Soil Remediation. Reference DBO/1999226863. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment: Bilthoven, The Netherlands.
- Ministerio de Medio Ambiente (MMA). 2007. Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo y el Reglamento 850/2004, sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Subdirección General de Calidad del Aire y Prevención de Riesgos. Madrid.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA). 2012. Plan de Acción Nacional para el uso sostenible de productos fitosanitarios. Secretaría General de Agricultura y Alimentación, Dirección General de Sanidad de la Producción Agraria y Subdirección General de Sanidad e Higiene Vegetal y Forestal. Madrid, España.
- Mueller-Beilschmidt, D. 1990. The toxicology and environmental fate of synthetic pyrethroids. *Journal of Pesticide Reform* 10, 32-38.
- Navarro, S.; Vela, N.; Giménez, M.J.; Navarro, G. 2004. Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Science of The Total Environment* 329 (1-3), 87-97.
- Navarro, S.; Vela, N.; Navarro, G. 2007. Review. An overview on the environmental behaviour of pesticide residues in soils. *Spanish Journal of Agricultural Research* 5 (3), 357-375.
- National Institute of Standards and Technology (NIST). 2016. NIST Chemistry WebBook. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. <<http://webbook.nist.gov/>>[Fecha de consulta: 6 de junio de 2016]
- Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO). 1972. Defensa del DDT y otros plaguicidas. *El Correo*, 4-7. Paris.
- Pesticide Action Network. 2016. Pesticide Database.

<http://www.pesticideinfo.org/Docs/ref_general3.html>[Fecha de consulta: 10 de abril de 2016]

Pimentel, D. 2005. Environmental and economic costs of the application of pesticides primarily in the United States. *Environment, Development and Sustainability* 7, 229–252.

Porta, J.; López-Acevedo, M.; Poch, R. 2014. *Edafología. Uso y protección de suelos*. 3ª edición revisada y ampliada. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid.

Pramauro, E. 1990. *Los pesticidas y el medio ambiente*. Universitat de València Editorial. España. ISBN: 978-84-3-700650-5

Qu C.; Albanese, S.; Chen W.; Lima A.; Doherty, A.; Piccolo A.; Arienzo, M.; Qi S.; De Vivo; B. 2016. The status of organochlorine pesticide contamination in the soils of The Campanian Plain, southern Italy, and correlations with soil properties and cáncer risk. *Environmental Pollution* 216, 500–511.

Ramírez, J.A.; Lacasaña, M. 2001. Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. *Archivos de Prevención de Riesgos Laborales* 4 (2), 67-75.

Rodríguez, B. 2009. *Movilidad, biodisponibilidad y degradación inducida de isómeros de hexaclorociclohexano (HCH) en suelos contaminados*. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, A Coruña. España.

Sánchez-Martín, M.; Sánchez-Camazano, M. 1984. *Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo*. Temas monográficos, 14. I.O.A.T.O. Centro de Edafología y Biología Aplicada. Excma. Diputación Provincial de Salamanca.

Senesi, N. 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *The Science of the Total Environment* 123, 63-76.

Simpson, A.; Song, G.; Smith, E.; Lam, B.; Novotny, E.; Hayes, M. 2007. *Unraveling the Structural components of soil humin by use of solution-state*

- nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Environmental Science Technology* 41, 876-883.
- Stumm, W. 1970. Chemical interactions in particle separation. *Environmental Science Technology* 11, 1066-1070.
- Tavakkoli, E.; Juhasza, A.; Donnera, E.; Lombardia, E. 2015. Characterising the exchangeability of phenanthrene associated with naturally occurring soil colloids using an isotopic dilution technique. *Environmental Pollution* 199, 244–252.
- United Nations Population Fund (UNFPA). 2016. Tendencias demográficas. <<http://www.unfpa.org/es/tendencias-demogr%C3%A1ficas>>[Fecha de consulta: 12 de mayo de 2016]
- U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). 1999. Persistent Bioaccumulative Toxic (PBT) Chemicals; Lowering of Reporting Thresholds for Certain PBT Chemicals; Addition of Certain PBT Chemicals; Community Right-to-Know Toxic Chemical Reporting: Final rule. *Federal Register*: October 29, 1999 (Volume 64, Number 209), 58666-58753. <<https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-1999-10-29/pdf/99-28169.pdf>>[Fecha de consulta: 5 de junio de 2016]
- Watson, D.L.; Brown, A.W.A. 1977. *Pesticide Management and Insecticide Resistance*. Academic Press, New York. ISBN: 0-12-738650-5
- World Health Organization (WHO). 2004. *The WHO recommended classification of pesticides by hazard*. Geneva. ISBN: 978-92-4-154796-3
- Ye, P.; Lemley, A.T. 2009. Adsorption effect on the degradation of 4,6-dinitrocresol and p-nitrophenol in a montmorillonite clay slurry by AFT. *Water Research* 43, 1303–1312.
- Zhang, W.J.; Jian, F.B.; Ou J.F. 2011. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences* 1(2), 125 - 144.

Zentrum für Umweltforschung (UFZ). 2016. Model of WP 3. Work Package 3: Management & Intervention Options. Helmholtz Centre for Environmental Research, Leipzig. Germany.

<<http://www.ufz.de/index.php?en=39845>>[Fecha de consulta: 3 de abril de 2016]

Zhu, D.; Herbert, B.; Schlautman, M.; Hur, J. 2004. Cation π bonding: A new perspective on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *Journal of Environmental Quality* 33, 1322-1330.

Ziechmann, W. 1993. Humic Substances. BI Wissenschaftsverlag, Mannheim. ISBN: 978-34-1-116591-9



Capítulo 2

Uso de plaguicidas en suelos agrícolas de Galicia durante el siglo XX: inventario de sustancias activas y su distribución geográfica.

Resumen

A lo largo del siglo XX hubo un crecimiento exponencial en la producción de plaguicidas de uso agrícola, muchos de los cuales han sido prohibidos por su toxicidad, bioacumulación y persistencia en el medio ambiente. Es el caso de los plaguicidas organoclorados, cuyos residuos todavía se detectan en distintas matrices ambientales por todo el mundo. Por ello, conocer los compuestos aplicados en un territorio concreto es clave para evaluar la contaminación potencial y el riesgo de exposición latente a este tipo de sustancias. Sin embargo, saber con precisión el tipo y cantidad de plaguicidas utilizados a lo largo de la historia agrícola de España es muy complicado, debido a la ausencia de registros históricos, el escaso control de uso y la falta de una legislación eficaz hasta bien entrado el siglo XXI. El objetivo de este trabajo es elaborar un inventario de las sustancias activas de plaguicidas agrícolas (fitosanitarios) introducidas en Galicia a lo largo del siglo XX y desarrollar un modelo geográfico de su distribución, mediante un sistema de información geográfica (SIG). Para ello, se recurrió a una gran variedad de fuentes de información y se realizó un análisis geográfico a partir de la integración de plaguicidas más utilizados y la superficie agraria destinada a distintos cultivos. En total se inventariaron 176 sustancias activas, pertenecientes a más de 50 clases químicas distintas, observándose una clara zonificación geográfica en función de la clase química y el modo de acción. La presencia de residuos de algunos plaguicidas, en puntos de captación de aguas para consumo humano, es coherente con la delimitación geográfica realizada en este estudio.



2.1. INTRODUCCIÓN

El siglo XX ha sido un periodo de gran desarrollo en todos los ámbitos, incluido el de la industria de los agroquímicos. Su mayor crecimiento se produce después de la Segunda Guerra Mundial, especialmente en los años 60 durante la Revolución Verde, cuando se introducen nuevos plaguicidas orgánicos de síntesis. El consumo de plaguicidas creció exponencialmente a partir de 1970, alcanzando un máximo en los años 90, a partir del cual la tendencia se amortigua (Carvalho, 2006; Zhang *et al.*, 2011).) A finales del siglo XX, solo en Europa se contabilizaban más de 700 sustancias activas, y alrededor de 6.000 plaguicidas distintos en todo el mundo (Juraske, 2007).

Los plaguicidas fueron creados para prestar una elevada selectividad y especificidad en su modo de acción, sin embargo, su uso inadecuado, prolongado, y la generación de residuos los convierten en una importante fuente de contaminación ambiental. Solo una parte muy pequeña de la cantidad aplicada sobre las cosechas, del orden del 0,1 al 1 por ciento, llega a la plaga de interés (Pimentel, 1995; Torres y Capote, 2004). Su movilidad a través de la atmósfera y las aguas, su acumulación y transformación en el medio, y finalmente su biomagnificación constituyen un riesgo para la salud de las personas, los animales y el medio ambiente. Respecto a la persistencia ambiental, el caso más paradigmático es el de los compuestos organoclorados, cuyos residuos se siguen detectando en distintas matrices ambientales en todo el mundo (Skrbic y Durisic-Mladenovic, 2007).

A finales de los años 70 aparecieron las primeras directivas europeas específicas, relativas a los contenidos máximos en frutas y hortalizas (Directiva 76/895/CEE) y a las sustancias activas prohibidas por sus efectos nocivos para la salud, humana y animal, y para el medio ambiente (Directiva 79/118/CEE). En los años 90 se publicaron las Directivas 91/414/CEE y 98/8/CE, relativas a la comercialización de productos fitosanitarios (plaguicidas agrícolas) y a la comercialización de biocidas (plaguicidas no agrícolas) respectivamente, que vigilan hasta bien entrado el siglo XXI los plaguicidas comercializados en la Unión Europea.

A pesar de este marco normativo, la Unión Europea reconoció que la legislación vigente no había sido completamente eficaz en la lucha contra los riesgos derivados del uso de plaguicidas para la salud y el medio ambiente (Comisión Europea, 2006). Para corregir esta deficiencia, y crear un marco político global coherente (sobre plaguicidas), nació la *Estrategia Temática sobre el Uso Sostenible de los Plaguicidas*, adoptada por la Comisión Europea el 12 de julio de 2006, que tuvo su origen en el VI Programa de Medio Ambiente adoptado por el Consejo y el Parlamento para el período 2002-2012.

En cuanto a la información sobre cantidades aplicadas de fitosanitarios, el primer instrumento normativo riguroso que apareció en España fue la Orden APA/326/2007, de 9 de febrero, como consecuencia de la transposición del Reglamento 852/2004/CE, de 29 de abril, relativo a la higiene de los productos alimenticios. Pero es a partir de 2011, en aplicación de un Reglamento derivado de *La Estrategia* (Reglamento 1185/2009/CE), cuando se empieza a realizar la “Encuesta sobre Comercialización de Productos Fitosanitarios” a todos los titulares/comercializadores de dichos productos; y en 2014, en aplicación del Plan de Acción Nacional para el uso sostenible de productos fitosanitarios (MAGRAMA, 2012), cuando por primera vez se realiza la “Estadística de Utilización de Productos Fitosanitarios”, a partir de encuestas realizadas a los titulares de las explotaciones agrícolas. Ambos instrumentos ofrecen datos estadísticos precisos sobre las cantidades de sustancias activas comercializadas, consumidas y aplicadas sobre los cultivos destacados del sector agrario español.

Se puede concluir que el desarrollo legislativo en materia de plaguicidas durante el siglo XX no se desarrolló al mismo ritmo que lo hicieron la industria de fabricación de estas sustancias y el sector agrario. Y no fue hasta bien entrado el siglo XXI cuando se empezaron a aplicar normas estrictas en la vigilancia de los plaguicidas empleados en la agricultura, que obligan a la información y conocimiento exactos de las cantidades de plaguicidas empleados. Por tanto, en el período de mayor desarrollo y uso de los plaguicidas de uso agrícola, la información

sobre los tipos y cantidades de fitosanitarios aplicados, así como los cultivos a los que fueron destinados, es escasa, dispersa y de difícil acceso.

El objetivo de este trabajo es elaborar un inventario de las sustancias activas de plaguicidas agrícolas (fitosanitarios) introducidas en Galicia a lo largo del siglo XX y desarrollar un modelo geográfico de su distribución mediante un sistema de información geográfica (SIG). Para ello, se recurrió a una gran variedad de fuentes de información y se realizó un análisis geográfico integrando los datos de plaguicidas más utilizados y la superficie agraria destinada a los cultivos predominantes en Galicia.

2.2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.2.1 Área de estudio

Este trabajo se centra en la Comunidad Autónoma de Galicia, localizada en el noroeste de España y que constituye la frontera con el norte de Portugal. Con una superficie de 29.547 km² es la séptima comunidad autónoma más grande de España, por encima de la Comunidad Valenciana, y muy similar a Bélgica. El clima de la Comunidad varía de oceánico puro a mediterráneo continental. La precipitación es elevada, aunque con una gran variabilidad geográfica, con zonas de menos de 700 mm anuales a otras donde se superan los 2000 mm anuales. La temperatura media oscila entre 8 y 14°C (Sánchez *et al.*, 2014). La duración del periodo del riesgo de heladas varía desde menos de 3 meses, en toda la franja costera, hasta más de 9 meses, en los macizos más elevados de las provincias de Ourense y Lugo (Corbelle *et al.*, 2014) (Figura 2.1).

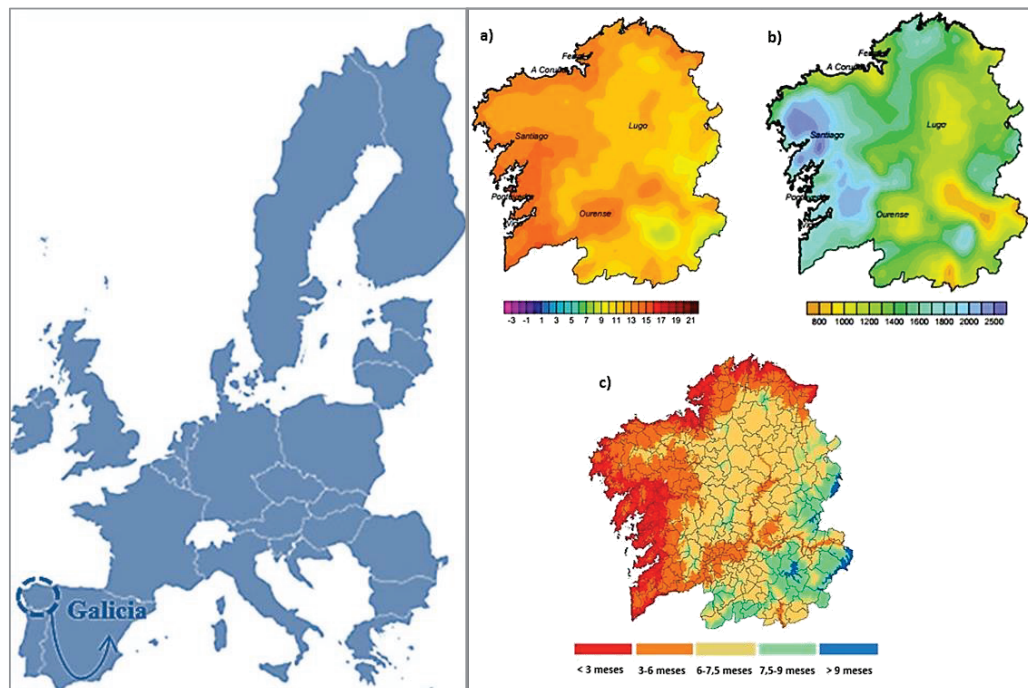


Figura 2.1. Localización de la Comunidad Autónoma de Galicia en Europa y mapas de variables climatológicas: a) y b) temperatura media anual y precipitación total anual, valores promedio anuales desde mediados del siglo XX (Sánchez *et al.*, 2014); c) duración del periodo del riesgo de heladas (Corbelle *et al.*, 2014).

La agricultura gallega se ha caracterizado por el minifundismo, el policultivo y el trabajo intensivo, pudiendo calificarse como un sistema de subsistencia agrícola, pasada ya la primera mitad del siglo XX. El uso agronómico del suelo en Galicia ha estado muy vinculado a las características geoquímicas y morfológicas del territorio: relieve accidentado en gran parte de la región (más del 76% de la superficie gallega tiene una altitud entre 201 y 1000 metros), dominio de suelos ácidos y poco profundos con escasa fertilidad natural, y otras limitaciones edáficas como la rocosidad, hidromorfía, textura pesada, etc. (Macías, 1992). Hasta la primera mitad del siglo XX los cultivos predominantes fueron: el maíz, al principio en grano y posteriormente incorporando la variedad forrajera; trigo, centeno y cebada, rotando anualmente con el maíz; la patata, que pasó del cultivo inicial para alimentación animal a destinarse preferentemente al consumo humano; la producción de uva, localizada en comarcas concretas; y frutales, como el manzano, muy dispersos por

todo el territorio. A partir de 1960 este modelo entró en crisis y la adaptación a las condiciones del mercado y los cambios sociales modificaron sustancialmente el paisaje agrario gallego (Macías, 1992; Torres, 1992). En esta época se empezó a introducir el cultivo de hortalizas y flores en invernadero.

La integración de Galicia en la Unión Europea (1986) ha sido considerada deficiente por muchos autores (Colino *et al.*, 1999; Soto, 2006; Sineiro, 2008), pero fue definitiva en la transformación del panorama agrícola. La producción de cereales y patata disminuyeron en volumen, y en valor, la producción de hortalizas no creció, y la de vino, aunque incrementó su valor, tampoco aumentó su cantidad (Sineiro, 2008). En cuanto al sector ganadero, lo más destacado en este periodo de integración fue el crecimiento de la producción de leche, íntimamente relacionado con el cultivo de pradera artificial (polifita) y forrajes para la cabaña láctea. A comienzos del siglo XXI, Galicia muestra una fuerte especialización ganadera que condiciona la distribución de usos del suelo, dominada por el cultivo de especies vegetales forrajeras (López, 2000; Xunta de Galicia, 2000; Balboa *et al.*, 2004; INE, 2008).

2.2.2 Periodo de estudio y fuentes de información

El periodo de estudio para el que se analizó el uso de plaguicidas agrícolas en Galicia va desde el año 1900 hasta el año 2000.

Las fuentes de información utilizadas han sido numerosas y de muy diversa naturaleza. Por una parte, se ha obtenido información histórica sobre el consumo de plaguicidas, en valor económico, a partir de estadísticas y estudios sobre macromagnitudes agrarias del sector primario (Soto, 2002; MAGRAMA, 2016a). Además, se han consultado los datos públicos disponibles sobre las cantidades de fitosanitarios comercializados a finales de los años ochenta, facilitados por la *Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas* (AEPLA) a los distintos organismos públicos. Parte de esta información ha sido recientemente analizada en función del modo de acción de los plaguicidas (fungicidas, insecticidas, acaricidas, herbicidas, etc.) (IAEST, 2015).

A pesar de que la información a partir de fuentes bibliográficas es muy dispersa e incompleta, se han consultado las reseñas en archivos históricos: “*Boletín de la Granja-Escuela Experimental de La Coruña*” (Biblioteca de Galicia, 2016), hoy “Centro de Investigaciones Agrarias de Mabegondo”; “*Cuadernos da Área de Ciencias Agrarias*”, en la serie de del Seminario de Estudos Galegos (1988); en la publicación “*100 años de Investigación Agraria. 1888-1988*” (Xunta de Galicia, 1992), y en otros estudios monográficos (Xunta de Galicia, 1991). Los datos temporalmente más tardíos, se obtuvieron de Carballeira y Aboal (2000), donde se detallan las cantidades de plaguicidas, agrupados por modo de acción, utilizadas en los principales cultivos de Galicia para los años 80 y 90.

La introducción de las TIC (Tecnologías de la Información y la Comunicación) en este campo, permitió contrastar y ampliar la información a través de los avisos fitosanitarios de “La Estación Fitopatológica do Areeiro” (EFA, 2010), publicados desde 1981, y consultar la información más actualizada en distintos portales web, como la del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España (MAGRAMA, 2016b) (apartado de Registro de Fitosanitarios), la web de la Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas (AEPLA, 2016) en sus informes y estadísticas, las distintas web de las multinacionales fabricantes de plaguicidas: Bayer, Syngenta, Dupont, etc.; así como otros portales divulgativos como InfoAgro y su “Agrovademecum”.

Por último, dado que las fuentes habituales de recopilación de datos resultaron muy limitadas e incompletas, se optó por completar la información a través de técnicas de entrevista semiestructurada y encuestas a un grupo de interés. Tras los contactos previos con diversos organismos públicos y privados (Administración pública, Universidad, CSIC, Sindicatos Agrarios, Empresas Comercializadoras), el grupo quedó integrado por cuatro personas relevantes en el campo de la sanidad vegetal de Galicia, desde el punto de vista científico, profesional o empresarial, que accedieron a la difusión de sus archivos y la publicación de sus credenciales: Pichel, J., *ex-Delegado de Bayer CropScience España* para toda Galicia; Mansilla, P., *Director de la Estación Fitopatológica do Areeiro*, de la Diputación de Pontevedra-

CSIC; Lago, S., ingeniero agrónomo del sindicato gallego *Unións Agrarias*; y Fernández, C., responsable de la publicación “Almanaque Agrícola, ZZ” (boletín de gran difusión en Galicia entre los agricultores desde los años 50) de *Syngenta España*.

2.2.3 Base de datos de sustancias activas

Para la elaboración de una base de datos sólida y armonizada, la información recopilada previamente fue preparada en tres etapas: (1) confrontación y acoplamiento entre las fuentes bibliográficas y las aportaciones personales; (2) eliminación de información confusa; (3) ordenación temporal de la información.

Una vez organizada y depurada la información, se aplicó la *Clasificación Armonizada de Sustancias* establecida en el anexo del Reglamento (UE) 656/2011, de 7 de julio de 2011, que sustituye al anexo III del Reglamento 1185/2009, para agrupar las sustancias según su modo de acción y clasificación química normalizadas. Por otro lado, se consultó la última actualización de la “*Lista Comunitaria de Sustancias Activas Aprobadas, Excluidas y en Evaluación Comunitaria, Sustancias de Bajo Riesgos y Lista de Sustancias Básicas*” (MAGRAMA, 2016c), de fecha 23 de junio de 2016, para establecer el estatus normativo de cada una de las sustancias activas inventariadas. Los campos resultantes de la base de datos fueron: sustancia activa, fórmula química, año de introducción, productos comerciales, cultivo de destino, clase química, modo de acción, estatus normativo. Los modos de acción considerados fueron: insecticida, herbicida, fungicida, esterilizadores del suelo y repelentes de aves.

2.2.4 Aplicación de un sistema de información geográfico al uso de sustancias activas

Se diseñó un análisis geográfico usando el número total de sustancias activas empleadas en cada tipo de cultivo e introducidas a lo largo del siglo XX, variable aquí denominada *uso acumulado*, y la superficie agraria destinada a cada uno de estos cultivos. Para simplificar el análisis, se utilizó la distribución territorial agraria

(cultivos mayoritarios) de Galicia del año 1997 (Xunta de Galicia, 2016), como representativa de la configuración agrícola de final de siglo XX.

Se analizó la distribución geográfica del *uso acumulado* de las sustancias activas aplicadas en el periodo 1900-2000, según su modo de acción (MA) o su clasificación química normalizada (CQ). La ecuación (2.1) representa la función que determinó dicha distribución geográfica, con un nivel de desagregación municipal.

$$UA_{(MA \text{ ó } CQ)_j} = \sum_{i=1}^n (Scul_i \times T_{(MA \text{ ó } CQ)_j} cul_i) \quad (2.1)$$

$UA_{(MA \text{ ó } CQ)_j}$: Uso Acumulado de Sustancias Activas, según su modo de acción o su clase química, para el municipio j.

$Scul_i$: % de superficie destinada al cultivo i.

$T_{(MA \text{ ó } CQ)_j} cul_i$: Total Sustancias Activas (número) aplicados en el cultivo i en el periodo 1900-2000, según su modo de acción (MA) o su clase química (CQ).

El análisis geográfico se realizó con el software *gvSIG vs. 2.1.*, graduando la variable *uso acumulado* en 5 intervalos, calculados según el método de Jenk¹ de optimización de la localización natural de los intervalos, que se conciben como cinco niveles (*muy bajo, bajo, medio, alto y muy alto*) de *uso acumulado* de sustancias activas, para cada modo de acción y clase química. La distribución geográfica según la clasificación química se analizó sobre las 14 clases químicas mayoritarias encontradas.

Finalmente, se consultaron los análisis de fitosanitarios realizados en aguas prepotables por los organismos de cuenca de la Demarcación Hidrográfica de Galicia Costa y la Confederación Hidrográfica Miño-Sil (SERGAS, 2016).

¹ Las categorías se construyen mediante un algoritmo que agrupa valores similares y maximiza las diferencias entre clases. Los límites de clase se sitúan donde hay saltos grandes en los valores de los datos. Es el método más incorporado por las aplicaciones SIG en sus asistentes.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como resultado de la investigación y revisión bibliográfica realizada en este trabajo, se han registrado un total de 176 sustancias activas introducidas en Galicia durante el periodo que va desde el año 1900 al 2000. Por modo de acción, el 41% son insecticidas/acaricidas, seguidas de los fungicidas (30%), herbicidas (27%), y esterilizadores de suelo y repelentes de aves (2% y 1%, respectivamente) (Figura 2.2a). Entre 1950 y 1980 se registra el mayor incremento en el número de sustancias activas introducidas, lo que coincide con el periodo de mayor incremento del consumo de plaguicidas, en valor, en Galicia (Soto, 2002; MAGRAMA, 2016a). A partir de 1980, el número de nuevas sustancias se atenúa, pero crece a un mayor ritmo el número de herbicidas introducidos, en línea con el importante desarrollo en el cultivo de pradera artificial y del maíz forrajero en Galicia, y el necesario control de las malas hierbas a partir de esa fecha. Del total de sustancias activas inventariadas, 78 se encuentran prohibidas actualmente, de las cuales, el 70% fueron introducidas entre los años 30 y los años 70 (Figura 2.2b).

Las sustancias activas inventariadas abarcan más de 50 clases químicas diferentes (Figura 2.3), de las que 14 clases aglutinan al 62% del total de sustancias activas inventariadas, y al 71% de aquellas cuyo uso está actualmente prohibido según el Reglamento 1107/2009 (Tabla 2.1). Hasta mediados del siglo XX los plaguicidas de uso popular pertenecían al grupo de los fungicidas e insecticidas inorgánicos, los insecticidas biológicos, insecticidas organoclorados, herbicidas de fenoxi, y algunos fungicidas mercuriales y derivados de dinitrofenol. A partir de los años 50 se produce un gran incremento en la diversidad de clases químicas, destacando el grupo de los insecticidas organofosforados. Otros grupos importantes son los insecticidas de carbamatos y piretroides, los fungicidas de ditiocarbamatos, los herbicidas de cloroacetanilidas, sulfonilureas y triazinas, entre muchos otros.

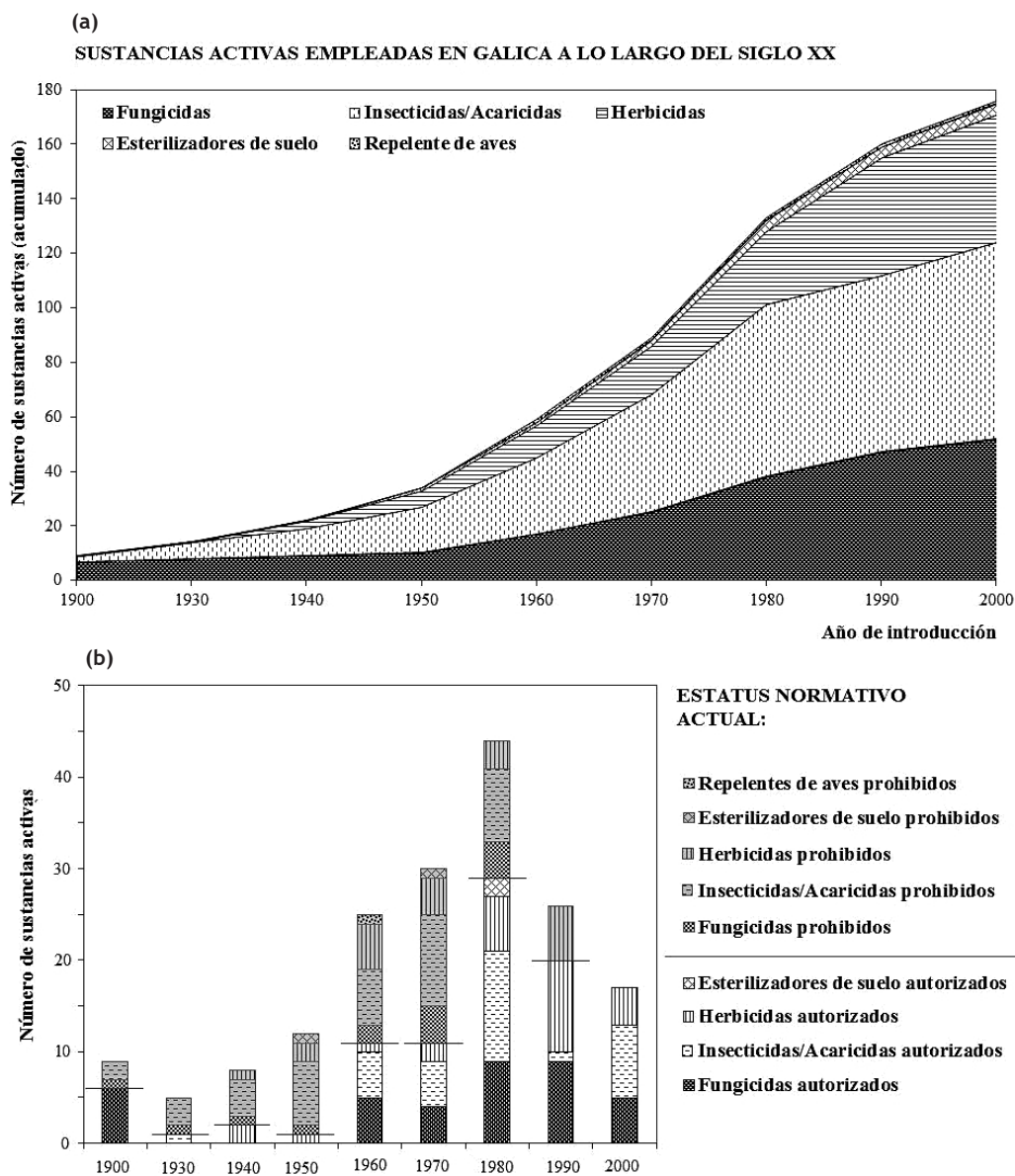
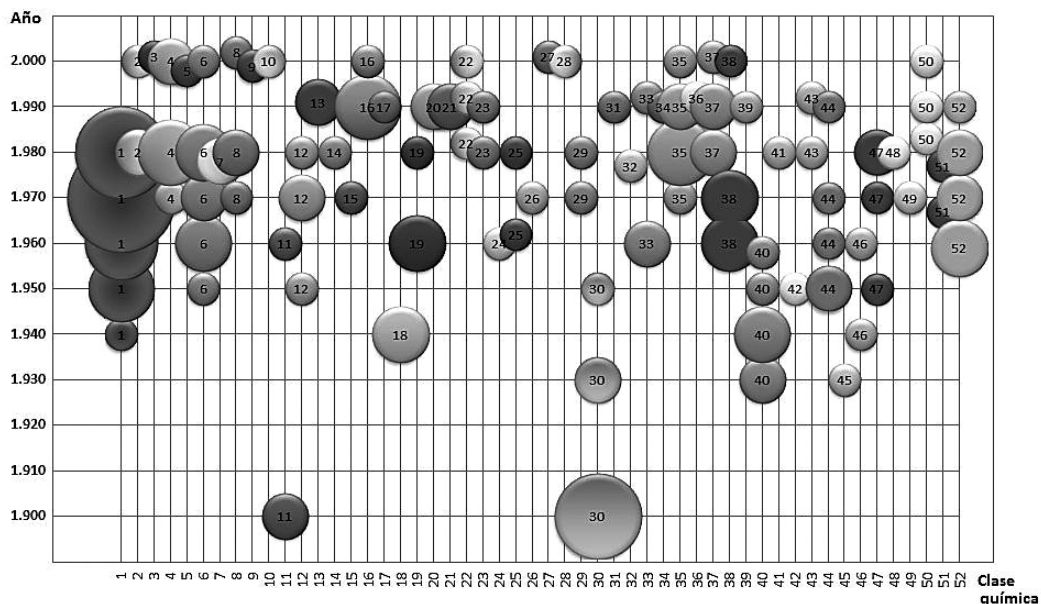


Figura 2.2. Número acumulado de sustancias activas introducidas en Galicia durante el siglo XX, por modo de acción (a) y estatus normativo actual según el Reglamento 1107/2009 a fecha 23 de junio de 2016 (b).



Clases químicas:

- | | | |
|---|---|----------------------------------|
| 1 ● Insecticidas Organofosforados | 25 ● Herbicidas de Bipiridilo | 49 ● Fungicidas de Bencimidazol |
| 2 ● Insecticidas de Piridilmetilamina | 26 ● Herbicidas de Ácido Piridiloxiacético | 50 ● Fungicidas de Estrobilurina |
| 3 ● Insecticidas de Piridina | 27 ● Herbicidas de Ácido Benzoico | 51 ● Fungicidas de Dicarboximida |
| 4 ● Insecticidas de Piretroides | 28 ● Herbicidas de Ciclohexanodiona | 52 ● Otras clases químicas |
| 5 ● Insecticidas de Diazilidrazina | 29 ● Fungicidas Nitrogenados Alifáticos | |
| 6 ● Insecticidas de Carbamatos | 30 ● Fungicidas Inorgánicos | |
| 7 ● Insecticidas de Oxime-Carbamato | 31 ● Fungicidas de Pirimidina | |
| 8 ● Insecticidas de Benzoilurea | 32 ● Fungicidas de Morfolina | |
| 9 ● Insecticidas de Nitroguanidina | 33 ● Fungicidas de Ftalimida | |
| 10 ● Insecticidas producidos por fermentación | 34 ● Fungicidas de Fenilpirrol | |
| 11 ● Insecticidas Biológicos | 35 ● Fungicidas de Conazol | |
| 12 ● Herbicidas de Urea | 36 ● Fungicidas Aromáticos | |
| 13 ● Herbicidas de Triketona | 37 ● Fungicidas de Amidas | |
| 14 ● Herbicidas de Triazol | 38 ● Fungicidas de Ditiocarbamatos | |
| 15 ● Herbicidas de Triazinona | 39 ● Clorofenol - Biocidas | |
| 16 ● Herbicidas de Sulfonilurea | 40 ● Insecticidas Organodorados | |
| 17 ● Herbicidas de Nitrilo | 41 ● Insecticidas de Organotina | |
| 18 ● Herbicidas de Fenoxi | 42 ● Insecticidas de Organoclorina | |
| 19 ● Herbicidas de Cloroacetanilidas | 43 ● Insecticidas reguladores del crecimiento de insectos | |
| 20 ● Herbicidas de Biscarbamatos | 44 ● Herbicidas de Triazina | |
| 21 ● Herbicidas de Tiocarbamatos | 45 ● Fungicidas Mercuriales y Organomercuriales | |
| 22 ● Herbicidas de Ariloxifenoxipropionato | 46 ● Fungicidas de Dinitrofenol | |
| 23 ● Herbicidas de Anilidas | 47 ● Esterilizadores del suelo | |
| 24 ● Herbicidas de Ácido Piridincarboxílico | 48 ● Fungicidas de Oxazol | |

Tamaño de la burbuja:



Figura 2.3. Abundancia de sustancias activas introducidas por año a lo largo del siglo XX, en función de las diferentes clases químicas. El tamaño de la burbuja indica el nº de sustancias (de 1 a 11) y el número de cada burbuja indica la clase química.

Tabla 2.1. Clases químicas mayoritarias, y principales sustancias activas introducidas en Galicia desde 1900 hasta el año 2000, clasificados según su estatus normativo actual (Reglamento 1107/2009, y en fecha 23 de junio de 2016). Modo de acción: I=insecticida, H=herbicida,

F=fungicida, E=esterilizadores del suelo.

SUSTANCIAS ACTIVAS (MODO DE ACCIÓN)

CLASIFICACIÓN QUÍMICA	Autorizado	No autorizado
Insecticidas, Fungicidas y Herbicidas Organofosforados	Dimetoato (I), Fenamifos (I), Metamidofos (I), Fosmet (I), Clorpirifos (I), Malation (I), Clorpirifos-metilo (I), Etoprofos (I), Pirimifos-metil (I), Glufosinato(H), Glifosato (H), Sulfosato (H), Fosetyl (F)	Paration (I), Paration-metil (I), Triclorfon(I), Demeton (O+S) (I) Fention (I), Demeton-S-metil (I), Fosalona (I), Metidation (I), Acinfos-metilo (I), Foxim (I), Vamidotion (I), Diazinon (I), Acefato (I), Heptenofos (I), Etion (I), Fenitrotion (I)
Insecticidas, Fungicidas y Herbicidas de Carbamatos	Metiocarb (I), Pirimicarb (I), Fenoxicarb (I), Iprovalicarb (F)	Carbaril (I), Propoxur (I), Etiofencarb (I) Carbofurano (I), Aldicarb (I),Asulam (H)
Fungicidas e Insecticidas Inorgánicos	Sulfuro de carbono (I), Azufre Inorgánico (F), Sulfuro de potasa (F), Cal en polvo (F), Carbón en polvo (F), Caldo bordelés (F), Oxicloruro de cobre (F)	Arseniato de Plomo (I), Polisulfuro de Bario (F), Arsenito Sódico (F)
Fungicidas de Conazol	Tebuconazol (F), Triadimenol (F), Difenoconazol (F), Ciproconazol (F), Penconazol (F)	Triadimefon (F), Bitertanol (F), Hexaconazol (F)
Insecticidas y Acaricidas Organoclorados		Hexaclorobenceno (I), HCH (I), DDT (I), Lindano (gamma-HCH) (I), Heptacloro (I), Endosulfan (I), Tetradifon (A)
Fungicidas de Ditiocarbamatos	Mancozeb (F), Metiram (F), Tiram (F), Propineb (F), Ziram (F), Maneb (F)	Zineb (F)
Insecticidas de Piretroides	Deltametrin (I), Teflutrin (I), Lambda Cihaloctrin (I), Cipermetrin (I)	Ciflutrin (I), Fenvalerato (I), Permetrin (I)
Fungicidas y Herbicidas de Amidas	Metalaxyl (F), Benalaxil (F), Metalaxyl-M (F), Zoxamida (F)	Dimentenamida (H)
Herbicidas de Triazina	Terbutilazina (H)	Anilazina (H), Simazina (H), Atrazina (H), Terbutrina (H)
Herbicidas de Sulfonilurea	Iodosulfuron (H), Iodosulfuron-metil-sodio (H), Mesosulfuron-metil (H), Nicosulfuron (H)	Triasulfuron (H)
Herbicidas de Cloroacetanilidas		Alacloro (H), Metolacloro (H), S-Metolacloro (H), Acetocloro (H)
Herbicidas de Urea	Diuron (H), Linuron (H)	Metabenzotiazuron (H), Isoproturon (H)
Insecticidas de Benzoilurea	Diflubenzuron (I), Triflumuron (I), Lufenurón (I)	Flufenoxuron (I)
Esterilizadores del suelo	Metam-sodio (E), Metam-potasio (E)	1,3-Dicloropropeno (DD) (E), Bromuro de metilo (E)

Los resultados del análisis geográfico del *uso acumulado de sustancias activas* a lo largo del siglo XX, por modo de acción, muestran una clara zonificación de la Comunidad gallega (Figura 2.4). El mapa resultante de *Fungicidas*, muestra el mayor número de sustancias activas introducidas en la franja atlántica y sur de la provincia de Pontevedra y en áreas muy concretas de la provincia de Ourense, en donde predominaron los cultivos de viñedo y patata. El mapa de *Herbicidas*, muestra los mayores niveles de uso en las áreas especializadas en el cultivo de forrajes para la ganadería, como las comarcas de Santiago y Xallas (A Coruña), Deza (Pontevedra) y Terra Cha (Lugo). La distribución geográfica del uso acumulado de *Insecticidas* se extiende por toda la comunidad gallega, con mayor o menor intensidad según los cultivos predominantes y climatología de la zona, destacando las áreas ya nombradas en la provincia de Pontevedra. El mapa de *Otros* (esterilizadores de suelo y repelentes de aves) sigue un patrón similar al de insecticidas. Como se observa en la Figura 2.4, la zonificación del uso de plaguicidas está estrechamente relacionada con las variables climáticas, temperatura y humedad, fundamentalmente, variables que determinan la incidencia y proliferación de plagas, además del tipo de cultivo.

Esta zonificación es coherente con la derivada del análisis de las cantidades de plaguicidas (agrupados por modo de acción) aplicadas por provincia en la última década del siglo XX (Carballeira y Aboal, 2000). Según estos autores, las cantidades de plaguicidas consumidas, por modo de acción, dependen del grado de intensificación agrícola en cada provincia y del tipo de sustancias y formulación de cada plaguicida. Por ejemplo, en Pontevedra y Ourense destaca la elevada proporción de fungicidas (en masa) sobre los demás modos de acción, lo que era reflejo de las grandes cantidades de oxiclورو y sulfato de cobre aplicados sobre patata y viñedo (Carballeira y Aboal, 2000). Estos resultados indican que, en general, hay una relación directa entre cantidad y número de sustancias activas aplicados. En el apéndice A se incluye una relación de figuras donde se presentan las sustancias activas empleadas en cada uno de los tipos de cultivo considerados en este trabajo, ordenados por fecha de introducción e indicando su estatus normativo actual.

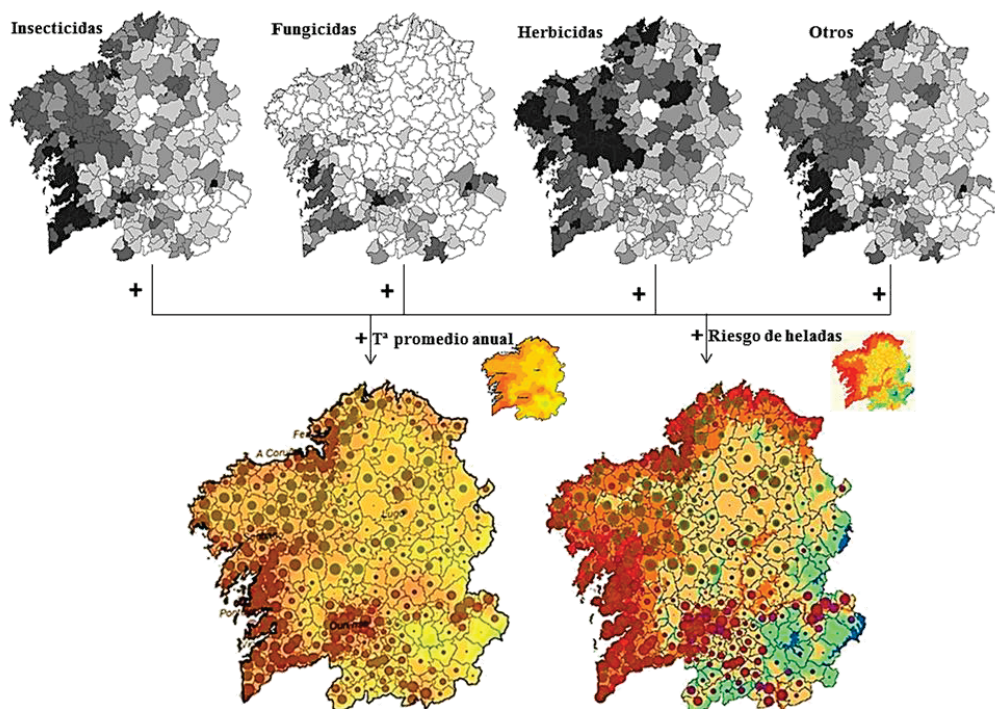


Figura 2.4. Distribución geográfica del *uso acumulado* de plaguicidas, según el modo de acción, en el periodo 1900-2000; y combinación con el mapa de temperatura media anual y de duración del periodo del riesgo de heladas.

Los resultados del análisis geográfico del *uso acumulado* de sustancias activas a lo largo del siglo XX, según la clase química, muestran también una marcada zonificación del territorio según el grupo estudiado (Figura 2.5). Por ejemplo, en el caso de los plaguicidas *inorgánicos*, fundamentalmente fungicidas (Tabla 2.1), las áreas con un mayor número de sustancias activas introducidas (mayor uso acumulado) son: la franja atlántica y el sur de la provincia de Pontevedra, de importante tradición agrícola en cultivos de viñedo y huerta; las zonas vinícolas de O Ribeiro, Monterrei y Valderorras, y la comarca de A Limia, reconocida en cultivo de patata en la Provincia de Ourense; y a un nivel menor, las comarcas de Coruña, Betanzos y Eume, en la provincia de A Coruña, donde fueron importantes los cultivos de patata y huerta (Xunta de Galicia, 2016). Estas zonas poseen, además, unas condiciones climáticas favorables tanto para la agricultura como para la

proliferación de la mayoría de las plagas, fundamentalmente temperaturas medias anuales cálidas ($>13\text{ }^{\circ}\text{C}$) y corto periodo de heladas (~ 3 meses).

El mapa de distribución del uso de *ditiocarbamatos*, repite el patrón de los inorgánicos por tratarse, de nuevo, de sustancias fungicidas, de uso mayoritario en los cultivos y áreas anteriormente citadas. Los fungicidas de *conazol*, presentan una nítida zonificación en las áreas vinícolas y de cultivo de frutales gallegas a finales del siglo XX. El uso de las *sulfonilureas* (herbicidas), se concentra fundamentalmente en toda la mitad norte gallega, en las provincias de A Coruña y Lugo, más representados por el cultivo de cereales (trigo) y forrajes. El uso de *triazinas*, herbicidas asociados al uso masivo en maíz y viñedos, aparece más concentrado en la mitad oeste de Galicia. Los *organofosforados*, que fueron insecticidas de amplio espectro usados en muchos tipos de cultivos, aparecen con un patrón más disperso, aunque la franja atlántica de Pontevedra vuelve a destacar, mostrándose como una de las áreas de mayor uso de plaguicidas en Galicia.

Los dos grupos de plaguicidas cuya distribución espacial aparece más dispersa por todo el territorio gallego son el grupo de los *organoclorados* y de las *cloroacetanilidas*. Cabe destacar que estos dos son los grupos químicos, de los aquí representados, cuyas sustancias activas inventariadas se encuentran actualmente prohibidas en su totalidad: DDT, lindano, endosulfan, heptacloro, etc. (organoclorados) y alacloro, metolacloro, acetocloro (cloroacetanilidas). Debido a la persistencia ambiental de los organoclorados, todavía se siguen detectando residuos en distintas matrices ambientales en todo el mundo (Skrbic y Durisic-Mladenovic, 2007). Del grupo de las acetanilidas, el alacloro se degrada con relativa rapidez en el suelo, sin embargo su persistencia en aguas superficiales puede llegar a los 500 días (FAO-UNEP, 2011).

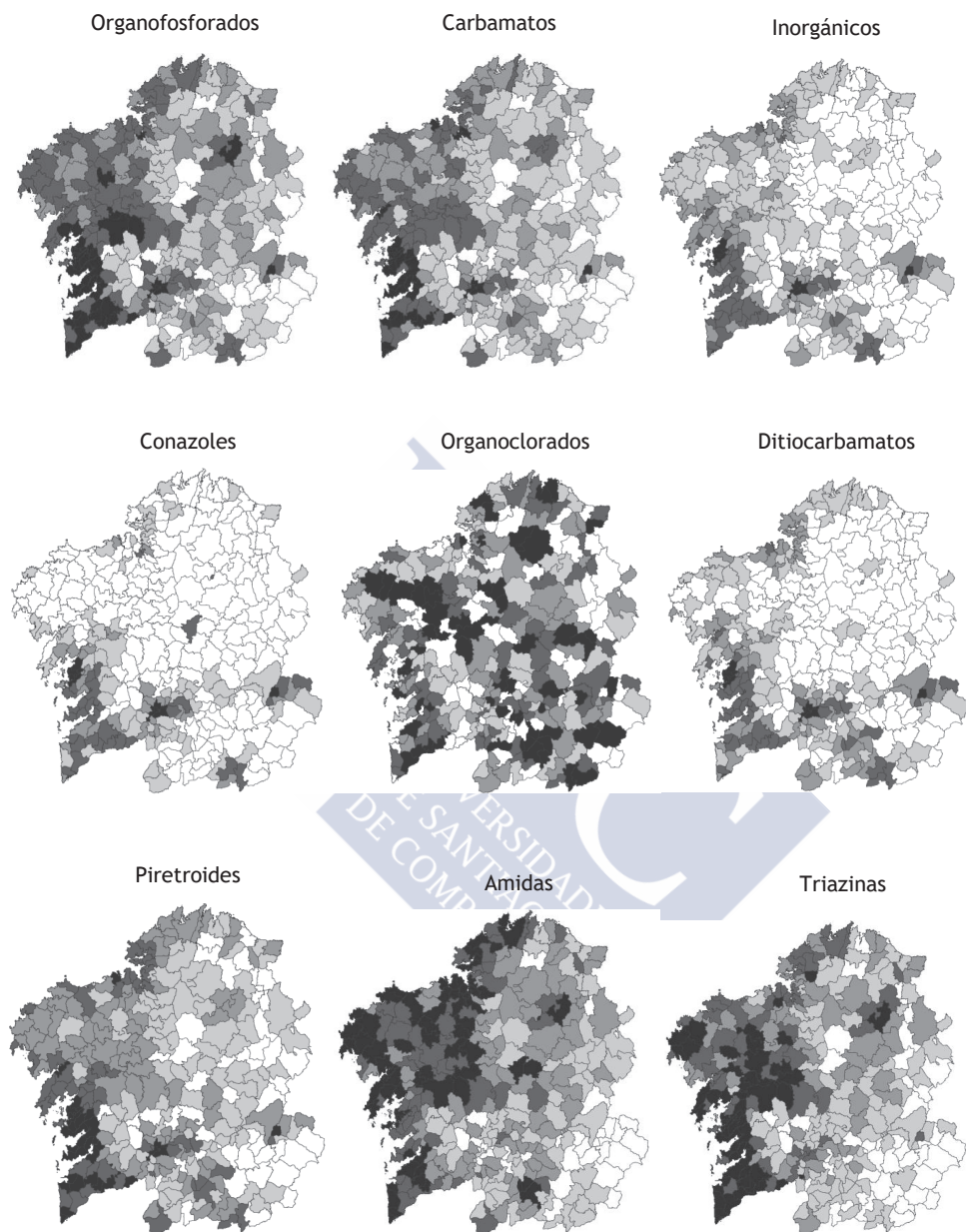


Figura 2.5 (1). Distribución geográfica del uso acumulado de plaguicidas, según clase química, en el periodo 1900-2000.

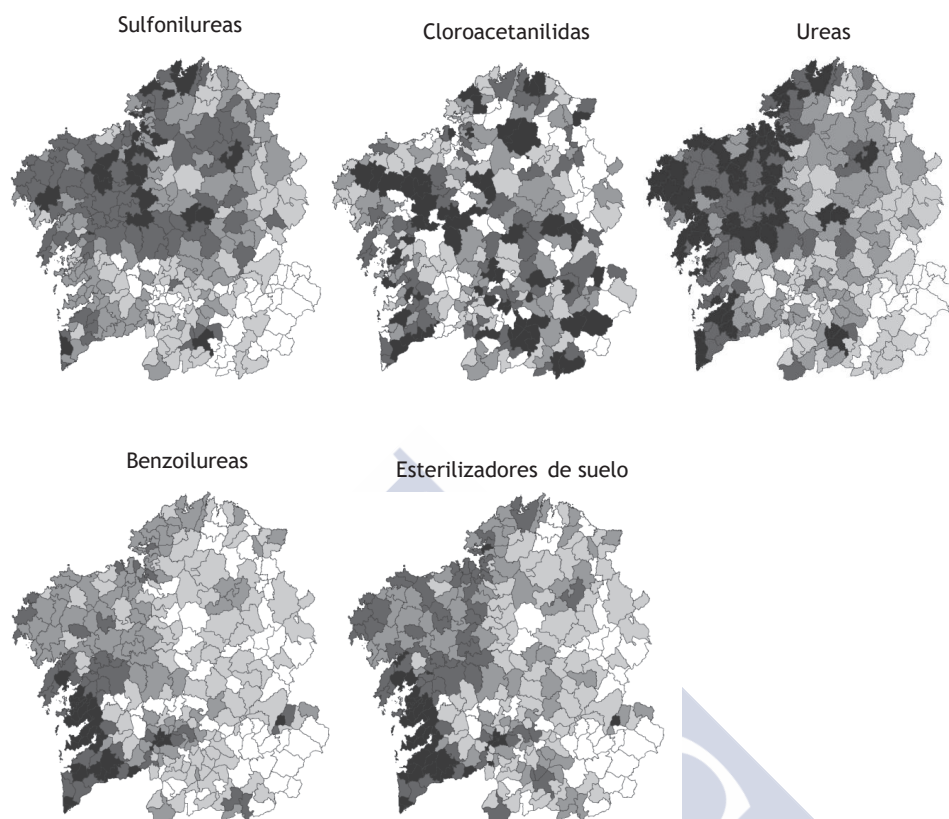


Figura 2.5 (2). Distribución geográfica del *uso acumulado* de plaguicidas, según clase química, en el periodo 1900-2000.

El lindano y el metolacloro han sido detectados recientemente en aguas superficiales de Galicia, durante las campañas realizadas entre 2010-2014 por los organismos de cuenca de la “*Demarcación Hidrográfica Galicia Costa*” y la “*Confederación Hidrográfica Miño-Sil*” (SERGAS, 2016). En estas mismas campañas, se detectaron en muchos puntos sustancias pertenecientes al grupo de las triazinas, en concreto, Terbutilazina y Atrazina, esta última no autorizada ya para su uso agrícola. Realizando un análisis comparativo entre el mapa de detección de plaguicidas en aguas prepotables de las campañas 2010-2014 (SERGAS, 2016), con el mapa de distribución territorial del uso de triazinas resultado de este trabajo, se encuentra que el 79% de los municipios en dónde fueron detectadas las sustancias de este grupo por los organismos de cuenca, se corresponden con niveles de uso

acumulado de triazinas de medio a muy alto resultantes en esta investigación (Figura 2.6). En esta comparativa, la principal divergencia se observa en la provincia de Pontevedra, donde no se han detectado estas sustancias en el agua a pesar del elevado nivel de uso. Sin embargo, en esta provincia, el uso principal de las triazinas fue el control de malas hierbas en los cultivos de viñedo, práctica que fue abandonada en la década de los 90, después de observarse que, lejos de perjudicar al cultivo, la vegetación emergente en el pie de la vid favorece la protección del suelo y su fertilidad.

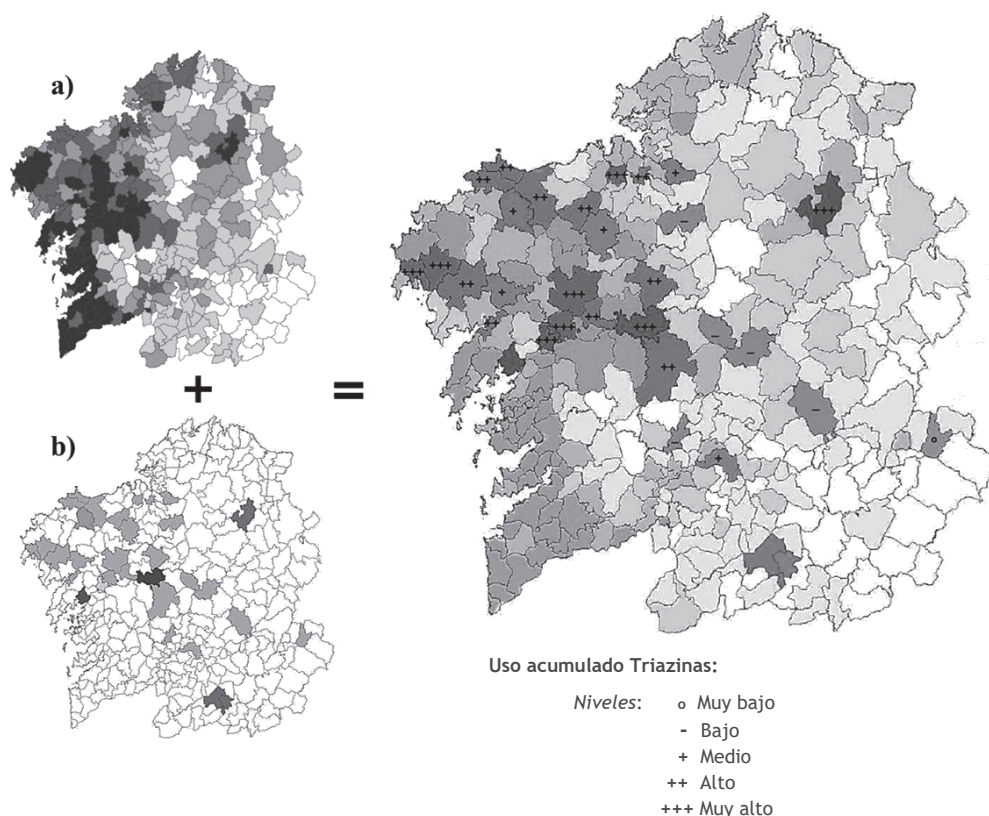


Figura 2.6. Combinación del a) mapa de distribución del uso acumulado de triazinas en el periodo 1900-2000 con el b) mapa de detección de plaguicidas en aguas prepotables en las campañas 2010-2014.

2.4. CONCLUSIONES

La elaboración del inventario de sustancias activas de plaguicidas agrícolas empleadas en Galicia entre los años 1900 y 2000 ha sido compleja debido, principalmente, a la ausencia de registros históricos, pero también a las características peculiares de la agricultura gallega y al modo de introducción de los tratamientos (a través de casas comerciales, oficinas de extensión agraria y cooperativas agrarias). El inventario realizado incluye 176 sustancias activas de plaguicidas, empleadas en los principales cultivos de Galicia a lo largo del siglo XX, de las que 78 se encuentran actualmente prohibidas. Las sustancias inventariadas pertenecen a más de 50 clases químicas diferentes.

El periodo de mayor introducción de sustancias activas en la agricultura gallega comenzó en los años 50 y alcanzó su máximo en 1980, periodo coincidente con el movimiento mundial de la Revolución Verde. A partir de los 80, la aparición de nuevas sustancias se atenúa y se ve influenciada por la reestructuración de la economía agraria de Galicia, forzada por la entrada en la Unión Europea.

El análisis geográfico del uso acumulado de sustancias activas, a lo largo del siglo XX, demostró una clara zonificación del territorio, por modo de acción y clasificación química. La distribución espacial obtenida resultó coherente con la estructura de la producción agrícola de la región, con la climatología singular de cada zona, y con la información obtenida sobre cantidades de plaguicidas (toneladas) consumidas durante la última década del siglo.

Muchas de las sustancias empleadas hace tiempo en Galicia, y hoy prohibidas, siguen apareciendo en campañas de detección de plaguicidas, por ejemplo, en aguas prepotables. Se demostró que los puntos donde fueron detectados plaguicidas del grupo de las triazinas, en esta matriz y en campañas recientes realizadas por Organismos Oficiales de Cuenca, coinciden con niveles de uso acumulado de medio a muy alto del mapa de distribución geográfica de triazinas, resultado de la investigación realizada en este trabajo.

Los mapas resultantes pueden servir de base para el diseño de muestreos exploratorios en diferentes medios (suelos, agua, biota) para la detección de los plaguicidas inventariados, o para otro tipo de monitoreos mucho más selectivos.

2.5. REFERENCIAS

Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas (AEPLA). 2016. Memoria de actividad 2015.

<http://www.aepla.es/tmp/images/publicaciones/P0022_Memoria_AEPLA_2015.pdf>[Fecha de consulta: 30 de junio de 2016]

Balboa, X.; Fernández, L.; Soto, D.; Besteiro, B.; Fernández, X.; Jordán, M.; López, E.; Viso, P. 2004. La devolución de la propiedad vecinal en Galicia (1960-1985). Modos de uso y conflicto de propiedad. *Historia Agraria* 33, 105-130.

Biblioteca de Galicia. 2016. Boletín de la Granja Experimental de La Coruña, 1899-1901. Números 1 al 30. Xunta de Galicia.

<<http://galiciana.bibliotecadegalicia.xunta.es/es/consulta/registro.cmd?id=10000001351>>[Fecha de consulta: 22 de marzo de 2016]

Carballeira, A.; Aboal, J. 2000. Banco de especímenes ambientales: Una propuesta para Galicia. Universidade de Santiago de Compostela, Servicio de Publicacións e Intercambio Científico Ed. 105-110.

Carvalho, F. 2006. Review. Agriculture, pesticides, food security and food safety. *Environmental Science and Policy* 9, 685-692.

Colino, J.; Noguera, P.; Rodríguez, M. 1999. La agricultura gallega en la Unión Europea. Balance del primer decenio. Fundación Caixa Galicia. A Coruña, España. ISBN: 978-84-892-3194-8.

Comisión Europea. 2006. La política comunitaria para un uso sostenible de plaguicidas. Origen de la estrategia. Oficina de Publicaciones Oficiales de las Comunidades Europeas. Luxemburgo. ISBN: 92-79-03221-6.

Corbelle, E.; Vila, D.; Crecente, R.; Díaz-Fierros, F. 2014. Dixitalización do mapa de capacidade produtiva dos solos de Galicia. Recursos Rurais 10, 35-43. Instituto de Biodiversidade Agraria e Desenvolvemento Rural (IBADER), Universidad de Santiago de Compostela.

<<http://sit.usc.es/gl/datos-0>>[Fecha de consulta: 2 de junio de 2016]

Estación Fitopatolóxica do areeiro (EFA). 2010. Avisos Fitosanitarios. Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Diputación de Pontevedra. Pontevedra.

<[\[dip.org/es/Servicios/Info_Fitosanitaria/Avisos/Anteriores/Aviso0_Pag1.HTM\]\(http://www.efa-dip.org/es/Servicios/Info_Fitosanitaria/Avisos/Anteriores/Aviso0_Pag1.HTM\)>\[F](http://www.efa-</p></div><div data-bbox=)

echa de consulta: 30 de junio de 2016]

FAO-UNEP. 2011. Alaclor. Documento de orientación para la adopción de decisiones. Comité de Examen de Productos Químicos. Secretaría del Convenio de Rotterdam sobre el procedimiento de consentimiento fundamentado previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional. Ginebra. UNEP/FAO/RC/COP.5/14.

Instituto Nacional de Estadística (INE). 2008. Producción Agrícola.

<<http://www.ine.es/jaxi/menu.do?type=pcaxis&path=%2Ft01%2Fa091%2F&file=inebase&L=0>>[Fecha de consulta: 12 de agosto de 2016]

Instituto Aragonés de Estadística (IAEST). 2015. Consumo agrícola de plaguicidas/pesticidas por tipos de producto, por CC.AA. España. Serie 1999-2014.

<http://www.aragon.es/DepartamentosOrganismosPublicos/Institutos/InstitutoAragonesEstadistica/AreasTematicas/14_Medio_Ambiente_Y_Energia/01_SectoresProductivos/ci.01_Agricultura_medio_ambiente.detalleDepartamento?channelSelected=0>[Fecha de consulta: 15 de julio de 2016]

Juraske, R. 2007. Advances in life cycle impact assessment of pesticides: methodological improvements and experimental studies. Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España.

- López, E. 2000. El sector agrario gallego a las puertas del siglo xxi: balance de sus transformaciones recientes. *Revista Galega de Economía* 9 (1), 1-30.
- Macías, F. 1992. El uso del Suelo en Galicia. Actas do I Congreso Internacional da Cultura Galega. Xunta de Galicia. ISBN: 978-84-453-0595-9.
- March, G.J.; Oddino, C.M; Marinelli, A.D. 2010. Manejo de Enfermedades de los Cultivos según Parámetros Epidemiológicos. Biglia Impresores. Córdoba, Argentina. ISBN: 978-987-05-9063-7.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA). 2012. Plan de Acción Nacional para el uso sostenible de productos fitosanitarios. Secretaría General de Agricultura y Alimentación, Dirección General de Sanidad de la Producción Agraria y Subdirección General de Sanidad e Higiene Vegetal y Forestal. Madrid, España.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA). 2016a. Galicia: Evolución macromagnitudes agrarias. Cuentas Económicas de la Agricultura (Renta Agraria: Macromagnitudes Agrarias). Resultados Regionales (serie histórica 1990 - 2000).
<http://www.magrama.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/galicia_tcm7-52270.pdf>[Fecha de consulta: 8 de marzo de 2016]
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA). 2016b. Registro de Productos Fitosanitarios.
<<http://www.magrama.gob.es/es/agricultura/temas/sanidad-vegetal/productos-fitosanitarios/registro/menu.asp>>[Fecha de consulta: 30 de junio de 2016]
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA). 2016c. Lista Comunitaria de Sustancias Activas Aprobadas, Excluidas y en Evaluación Comunitaria, Sustancias de Bajo Riesgos y Lista de Sustancias Básicas. Dirección General de Sanidad de la Producción Agraria, Madrid, España.

- Pimentel, D. 1995. Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impact and ethics. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics* 8 (1), 17-29.
- Sánchez, R.; Gómez, P.; Orro, M. 2014. Centenario del Observatorio de A Coruña. Un siglo de registros climáticos en Galicia. Agencia Estatal de Meteorología. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Madrid. NIPO: 281-14-010-8.
- Seminario de Estudos Galegos. 1988. Alternativas estruturais e produción agrícola-gandeira. Cuadernos da área de ciencias agrarias. IV Xornadas Agrarias Galegas. Edicións do Castro. ISBN: 978-84-749-2365-0.
- Servicio Galego de Saúde (SERGAS). 2016. Fitosanitarios. Consellería de Sanidade, Xunta de Galicia.
<<http://www.sergas.es/Saude-publica/Fitosanitarios>>[Fecha de consulta: 19 de agosto de 2016]
- Sineiro, F. 2008. La integración de la agricultura gallega en la unión europea. *Revista gallega de Economía* 17, núm. extraordinario.
- Soto, D. 2002. Transformacións productivas na agricultura galega contemporánea. Da Agricultura Orgánica á Revolución Verde (1752-1986). Unha aproximación a partir das macromagnitudes. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, España.
- Soto, D. 2006. Historia dunha agricultura sustentábel. Transformacións productivas na agricultura galega contemporánea. Xunta de Galicia. ISBN: 978-84-453-4308-4.
- Skrbic, B.; Durisic-Mladenovic, N. 2007. Principal component analysis for soil contamination with organochlorine compounds. *Chemosphere* 68, 2144–2152.

- Torres, D.; Capote, T. 2004. Agroquímicos un problema ambiental global: uso del análisis químico como herramienta para el monitoreo ambiental. *Ecosistemas* 13 (3), 2-6.
- Torres, M. 1992. La agricultura gallega. Una visión geográfica. Actas do I Congreso Internacional da Cultura Galega. Xunta de Galicia. ISBN: 978-84-453-0595-9
- Xunta de Galicia. 1991. A Estatística na Agricultura. Estudios Monográficos. ISBN: 978-84-453-0368-9.
- Xunta de Galicia. 1992. 100 anos de investigación agraria 1888-1988. Tomos I y II. Servicio de Estudios e Publicacións. Secretaría Xeral Técnica. Consellería de Agricultura, Gandería e Montes. ISBN: 84-453-0619-7
- Xunta de Galicia. 2000. Anuario de Estadística Agraria 2000. Consellería de Medio Rural.
<http://mediorural.xunta.gal/fileadmin/arquivos/estadisticas/anuario_2000/indice.htm>[Fecha de consulta: 12 de agosto de 2016]
- Xunta de Galicia. 2016. Anuario de estadística agraria 1997. Consellería de Medio Rural.
<http://mediorural.xunta.gal/fileadmin/arquivos/estadisticas/anuario_1997/inicio.htm>[Fecha de consulta: 8 de marzo de 2016]
- Zhang, W.; Jian, F. Ou, J. 2011. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 1(2), 125 - 144.

Capítulo 3

Detección de residuos de plaguicidas obsoletos en áreas de cultivo intensivo de Galicia. Consideraciones sobre la conversión a agricultura ecológica.

Resumen

La conversión de parcelas agrícolas sometidas a cultivo intensivo durante largo tiempo a agricultura ecológica, exige una revisión de las prácticas agrícolas anteriores y el análisis de sustancias no autorizadas actualmente. Entre las sustancias vigiladas no están incluidos los fitosanitarios obsoletos desde hace varias décadas. Sin embargo, debido a la persistencia de algunos de ellos, como los plaguicidas organoclorados, los residuos de estas sustancias siguen apareciendo en distintas matrices ambientales por todo el mundo. Su detección en suelos de cultivo en proceso de conversión a agricultura ecológica, paralizaría los plazos para dicha conversión. En este trabajo se realizó una exploración preliminar de la presencia de 20 plaguicidas organoclorados en suelos agrícolas de Galicia, con cultivo intensivo, donde actualmente crece el interés por la transición a agricultura ecológica. La detección de los plaguicidas se realizó por GC/MS/MS, previa extracción del suelo con hexano:acetona (1:1) y a presión (ASE). La recuperación analítica fue evaluada usando muestras de suelo con contaminación artificial y un material de referencia certificado. Los resultados confirman la presencia de residuos de plaguicidas organoclorados en las muestras seleccionadas, en algunos casos por encima del valor límite para la protección de la salud humana, en suelos de uso agrícola, establecido en la legislación vigente. Por tanto, en el proceso de conversión de parcelas agrícolas a cultivo ecológico debiera evaluarse la contaminación por compuestos orgánicos persistentes, como los organoclorados, no solo por su presencia en el suelo sino por su riesgo de bioacumulación en la cadena trófica.



3.1. INTRODUCCIÓN

La filosofía de la agricultura ecológica integra la producción de alimentos de alta calidad con la protección del medio ambiente, buscando la utilización óptima de los recursos naturales y sin hacer uso de productos químicos de síntesis (MAPA, 2006). Este enfoque dista claramente de los sistemas productivos convencionales, practicados durante la mayor parte del siglo XX, dirigidos a incrementar los rendimientos agrícolas a través de múltiples intervenciones y del empleo de plaguicidas sintéticos.

La conversión de una explotación convencional a un método de producción ecológica exige una revisión de las prácticas agrícolas anteriores, en función de las cuales deberán de establecerse los tiempos de espera oportunos para garantizar la producción de alimentos sanos y de máxima calidad. En concreto, el Reglamento 889/2008 de la Comisión Europea, sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos (DOUE, 2008), en su artículo 36 sobre normas de conversión para la producción de plantas y productos vegetales, fija unos períodos de transición de dos o tres años. Además, señala la situación de determinados casos en los que los suelos puedan estar contaminados por productos no autorizados, como es el caso de los plaguicidas sintéticos, en cuyo caso se establecerán unos tiempos de espera superiores (mínimo un año más) hasta garantizar un nivel insignificante de residuos en el suelo.

Actualmente, las causas más comunes de contaminación de suelos en parcelas en proceso de conversión a agricultura ecológica son, por un lado, el uso de sustancias persistentes y posterior incorporación del cultivo a dichos suelos como abono verde y, por otro, el empleo de mezclas con compost contaminado en estiércoles supuestamente limpios (Arco, 2016). Sin embargo, es posible que exista un nivel de contaminación en el suelo, independientemente de las prácticas en uso, si en las parcelas objeto de conversión se emplearon, en su día, productos fitosanitarios de elevada persistencia en el suelo, como es el caso de los plaguicidas organoclorados, hoy obsoletos.

La detección de plaguicidas organoclorados en suelos de parcelas en conversión a cultivos de agricultura ecológica, paralizaría los tiempos para la obtención de dicha acreditación. Estos compuestos, además de su persistencia en el suelo, se acumulan en los tejidos de los seres vivos, produciéndose el proceso de bioacumulación conforme se asciende en la cadena alimentaria.

En este marco, el objetivo del presente trabajo es realizar una exploración preliminar de la presencia de plaguicidas organoclorados en suelos sometidos a cultivo intensivo, de distintas comarcas de Galicia donde, actualmente, crece el interés por la conversión de las parcelas a agricultura ecológica. Para ello se aplica y valida una metodología para la determinación de plaguicidas organoclorados en suelos.

3.2. MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1. Área de estudio y toma de muestras de suelo

El estudio se realizó en tres importantes comarcas agrícolas de Galicia sometidas a cultivo intensivo: comarcas de Santiago, O Sar y O Salnés. La temperatura media y la precipitación acumulada anuales presentan algunas diferencias entre las tres comarcas: 13-14 °C y entre 1.400 y 1.600 mm para la Comarca de Santiago; 14-15 °C y 1.200-1.400 mm para la Comarca do Sar; y entorno a los 15 °C, o más, con precipitaciones de entre 1.200 y 1.400 mm para la Comarca do Salnés (Martínez Cortizas y Pérez Alberti, 1999).

En total se seleccionaron 7 parcelas representativas de distintos cultivos y tipos de explotación: a) rotación trigo-patata-nabo, b) productos de huerta (lechuga, tomate, pimiento) bajo cubierta, y c) viñedo (Tabla 3.1). En cada parcela se tomó una muestra compuesta formada por cinco submuestras recogidas en la capa arable. Las muestras de suelo se secaron a temperatura ambiente y se tamizaron por 2 mm para su posterior análisis.

Tabla 3.1. Suelos agrícolas seleccionados: tipo de cultivo y área geográfica.

Muestra	Tipo de cultivo	Área geográfica
M1	Rotación trigo-patata-nabo	Comarca de Santiago
M2	Invernadero pimiento-lechuga	Comarca de O Sar
M3	Invernadero pimiento	Comarca de O Sar
M4	Invernadero pimiento	Comarca de O Sar
M5	Invernadero pimiento	Comarca de O Sar
M6	Invernadero lechuga-tomate	Comarca de O Salnés
M7	Viñedo	Comarca de O Salnés

3.2.2. Reactivos

Los plaguicidas organoclorados se adquirieron en estado sólido y con elevadas purzas (Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers): aldrin (97,0%), dieldrin (98,5%), endrin (99,5%), alfa-(I)-endosulfan (96,0%), beta-(II)-endosulfan (99,5%), clordano-cis (99,0%), clordano-trans (99,5%), nonaclaro-cis (99%), nonaclaro-trans (99,0%), heptaclaro (99,5%), heptaclaro-endo-epóxido A (99,5%), heptaclaro-exo-epóxido B (98,5%), alfa-HCH (97,5%), beta-HCH (97,5%), gamma-HCHC (98,6%), delta-HCH (99,5%), hexaclarobenceno (99,5%), p-p´DDD (98,0%), p-p´DDE (98,5%) y p-p´DDT (98,5%).

Se prepararon patrones individuales de cada uno, a una concentración de 1.000 mg L⁻¹ en acetona (Pestanal®, de Sigma-Aldrich). Posteriormente se preparó un patrón mezcla de los 20 plaguicidas a una concentración de 10 mg L⁻¹ de cada sustancia, en hexano:acetato de etilo (9:1 v/v) (n-hexano, 99% pureza, de Fluka; acetato de etilo, pureza mínima 99%, de Sigma-Aldrich). Este patrón mezcla se empleó para la preparación de patrones cromatográficos y para el procedimiento de contaminación artificial (*spiking*) de un suelo, para testar la metodología de extracción.

Los reactivos empleados en la extracción fueron acetona (Pestanal®, de Sigma-Aldrich), n-hexano (99% pureza, de Fluka), arena de mar lavada de grano fino (Panreac) y tierra de diatomeas (100% pureza, de Dionex). Para el cambio de disolvente después de la extracción, se empleó la misma mezcla hexano:acetato de etilo (9:1) empleada en la preparación de patrones.

3.2.3. Metodología de extracción de plaguicidas del suelo

Se aplicó el método de extracción estándar EPA 3545A (*Pressurized Fluid Extraction*), indicada para la determinación compuestos semivolátiles de matrices sólidas, entre los que se encuentran los plaguicidas organoclorados (USEPA, 2007a). La extracción con fluidos a presión, también denominada ASE (*Accelerated Solvent Extraction*), utiliza disolventes a altas temperaturas (100–180 °C), lo que favorece la disolución de los analitos de interés en el disolvente, y altas presiones (1500–2000 psi), necesarias para poder mantener el disolvente en estado líquido y favorecer la penetración del disolvente en la matriz (Camel, 2001).

El equipo de extracción utilizado fue un ASE® 200 de Dionex Corporation (California) (Figura 3.1). Se utilizaron celdas de extracción de acero inoxidable de 11 mL, en las que se introdujeron 1 g de cada muestra de suelo, 0,25 g de tierra de diatomeas y 14 gramos de arena de mar lavada de grano fino, previamente homogeneizado. En la parte baja de las celdas, se colocaron filtros de fibra de vidrio de 19,8 mm (Dionex Corporation). En la Tabla 3.2 se recogen las condiciones de extracción. La extracción se realizó por triplicado, tanto de las muestras contaminadas artificialmente, como de las muestras reales, y del material de referencia certificado.

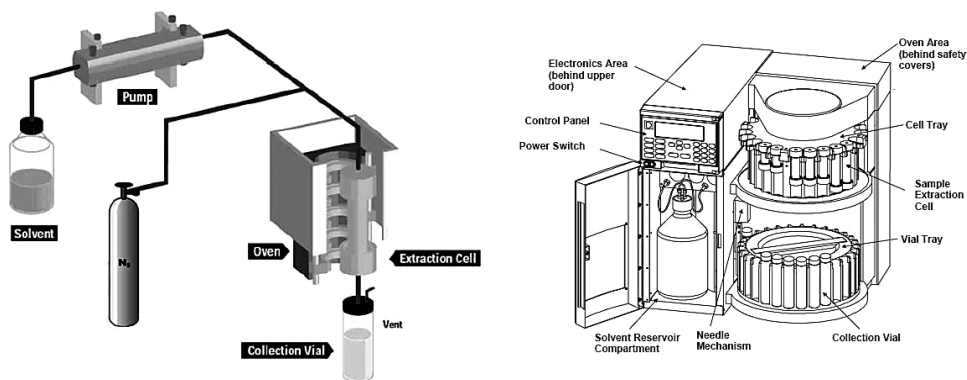


Figura 3.1. Esquema del equipo ASE® 200 y de su funcionamiento (extraído de Dionex, 2009).

Tabla 3.2. Resumen de los parámetros del método 3545 A para la extracción de plaguicidas organoclorados.

Temperatura	100 °C
Presión	2000 psi
Tiempo estático	5 minutos
Tiempo de precalentamiento	5 minutos
Ciclos de extracción	1
Disolventes	Hexano-acetona 1:1 v/v
Volume de enjuagado	60% del volumen de la celda
Purga de nitrógeno	1 minuto a 150 psi

Para la recolección de los extractos se utilizaron viales de vidrio de 60 mL de capacidad y tapones con septums de tipo Ultra-clean Septa de Dionex Corporation. Los extractos obtenidos en hexano:acetona (1:1 v/v) se sometieron a un cambio de disolvente para su posterior inyección cromatográfica. El disolvente de extracción se evaporó en corriente de N₂, en un equipo TurboVap® LV (Caliper Life Sciences Inc., Massachusetts), hasta casi sequedad. El concentrado se resuspendió en 2 mL de hexano:acetato de etilo (9:1 v/v), empleado para la determinación de los analitos por cromatografía de gases.

3.2.4. Detección de los plaguicidas organoclorados

Para la determinación de los plaguicidas se empleó la cromatografía de gases (GC) seguida de la detección por espectrometría de masas, por ser las técnicas recomendadas por la EPA en sus Método 8000 D (USEPA, 2007b) y 8270 D (USEPA, 2007c) para la separación y determinación de plaguicidas organoclorados, respectivamente.

El análisis de los extractos se realizó en un cromatógrafo de gases modelo 450-GC (Agilent Technologies, California), acoplado a un espectrómetro de masas modelo 220-MS (Agilent Technologies), dotado de un analizador de trampa iónica (Figura 3.2), operando en modo *MS/MS* para la identificación y cuantificación de los analitos. El modo de ionización que emplea este espectrómetro de masas es el de impacto electrónico.

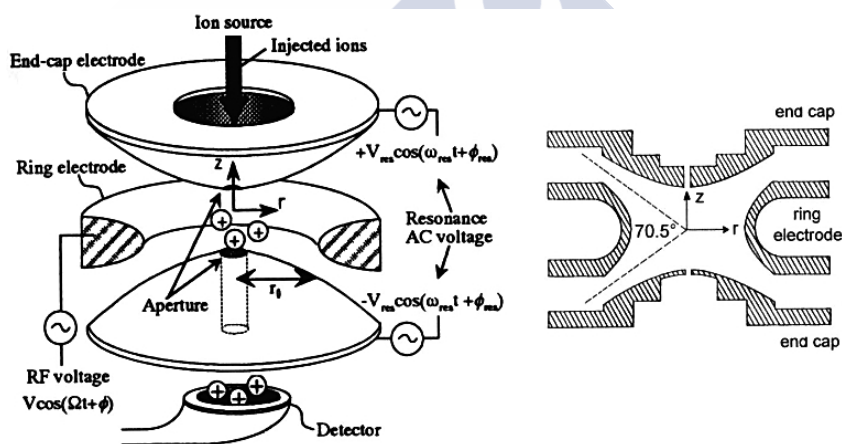


Figura 3.2. Esquema de una trampa de iones (UBA, 2016)

El equipo dispone también de un muestreador automático (*Combi PAL*, Agilent Technologies), de 98 posiciones, y todo el proceso se controla mediante el software *MS Workstation* (Versión 6.9.3, de Varian Inc., California).

La inyección de las muestras se realizó mediante un inyector split/splitless en modo de temperatura programada (*PTV*, siglas en inglés de *Programmed*

Temperature Vaporizer), en las condiciones que muestra la Tabla 3.3. Se inyectaron 9 μL de los extractos concentrados.

Tabla 3.3. Condiciones de inyección seleccionadas.

Temperatura inicial del inyector	70 °C
Flujo de split	20 mL min ⁻¹
Tiempo de comienzo del splitless	0,5 min
Tiempo de splitless	3 min
Rampa de temperatura del inyector	200 °C min ⁻¹
Temperatura final del inyector	325 °C

La columna cromatográfica utilizada fue una *FactorFour V5-ms EZ-Guard colum* (Varian, Inc.) de dimensiones 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . El gas portador utilizado fue helio, con un flujo constante de 1 mL min⁻¹, y la temperatura de la columna siguió las variaciones expuestas en la Figura 3.3. La temperatura de la línea de transferencia (punto de unión entre la columna y el detector) se fijó en 290 °C, mientras que la temperatura de la trampa iónica se mantuvo en 220 °C.

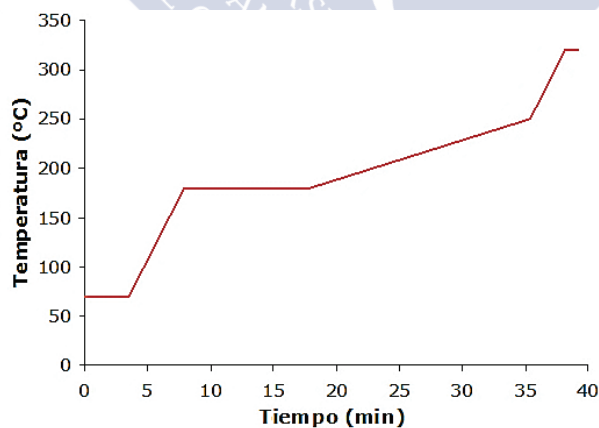


Figura 3.3. Evolución de la temperatura en la columna cromatográfica.

Los parámetros del método de análisis *GC/MS/MS*, para los 20 plaguicidas organoclorados estudiados, se resumen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Tiempo de retención (T_r), ion de confirmación (Ion_C), iones de cuantificación (Ion_Q), tipo de onda, relación masa:carga de aislamiento (Excitation Storage Level, SL) y voltaje de rotura (Excitation Amplitude, EA), para todos los plaguicidas analizados.

Plaguicida	T_r (min)	Ion_C (m/z)	Ion_Q (m/z)	Tipo de onda	SL (m/z)	EA (V)
α -HCH	13,629	219	181:183	Resonante	100	61
hexaclorobenceno	13,814	284	249	No resonante	90	1,20
β -HCH	14,790	219	181:183	No resonante	100	61
γ -HCH	15,258	219	181:183	No resonante	100	61
δ -HCH	16,936	219	181:183	No resonante	100	61
heptacloro	19,936	272	237+235	No resonante	75	52
aldrin	22,258	263	228+261	Resonante	100	0,60
hep. epóxido B	24,722	353	315:317+351+263	Resonante	120	0,30
hep. epóxido A	24,961	289	250:255+287	Resonante	110	0,30
clordano cis	26,098	373	264:266+298:301	No resonante	100	62
α -endosulfan	26,848	241	204:206+170	No resonante	80	71
clordano trans	26,855	373	299:301+264:268	No resonante	100	59
nonacloro cis	27,011	409	335:337+298:300	No resonante	130	85
p,p'-DDE	28,227	318	246:248	No resonante	100	70
dieldrin	28,361	263	226:229+261	Resonante	100	0,70
endrin	29,485	263	261+228	Resonante	100	0,65
β -endosulfan	30,116	241	170+203:206	No resonante	80	71
nonacloro trans	30,343	409	298:302+333:337	No resonante	130	78
p,p'-DDD	30,497	235	165,2+199	No resonante	75	56
p,p'-DDT	32,418	235	165+199	No resonante	90	69

Se emplearon patrones externos de calibración preparados a partir del patrón mezcla de los 20 plaguicidas, en diluciones apropiadas con una mezcla hexano:acetato de etilo (9:1 v/v). Se trabajó en dos rangos de calibración: (1) para las muestras contaminadas artificialmente, entre 50 ng mL^{-1} y 1000 ng mL^{-1} , equivalente a 100 ng g^{-1} y 2.000 ng g^{-1} referidos a la concentración en el suelo; (2) para las muestras reales, entre 5 ng mL^{-1} a 100 ng mL^{-1} , equivalente a 10 ng g^{-1} y 200 ng g^{-1} en suelos respectivamente. Las linealidades en ambos rangos de calibración fueron satisfactorias, con $R^2 > 0,99$ para todos los plaguicidas organoclorados analizados.

En el caso del material de referencia, y debido a la variabilidad de las concentraciones certificadas, los extractos de este material se procesaron con ambas rectas de calibrado, para garantizar que todos los resultados obtenidos se encontraran dentro de alguno de los dos rangos de calibración.

Se analizaron blancos de celda (15 g de arena y 0,25 g de tierra de diatomeas) así como blancos de disolvente (hexano:acetato de etilo), intercalados entre los patrones y las muestras. Algunos plaguicidas fueron detectados en dichos blancos (α -, β -, δ -, y γ -HCH, hexaclorobenceno, p,p'-DDD, p,p'-DDE, dieldrin y clordano-cis) pero a un nivel de señal muy baja, siempre inferior al 5% de la señal del patrón de 10 ng g^{-1} .

En la Figura 3.4 se muestra el cromatograma obtenido para un patrón de 50 ng g^{-1} de los 20 plaguicidas organoclorados estudiados.

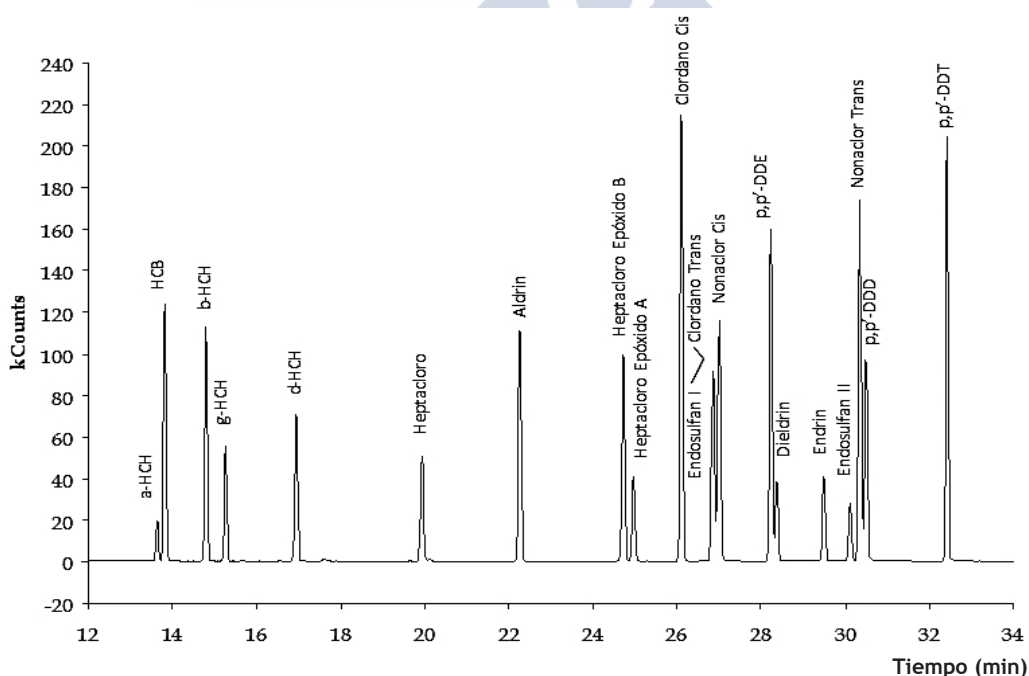


Figura 3.4. Picos cromatográficos correspondientes a los 20 plaguicidas analizados en un patrón de 50 ng g^{-1} .

3.2.5. Medida de la recuperación analítica y validación del método

La recuperación analítica fue evaluada mediante la contaminación artificial (*spiking*) de un suelo limpio, procedente de un Umbrisol cámbico desarrollado sobre granito del área de Pontevea (Teo, A Coruña). Alícuotas de 5 g de suelo fueron contaminadas artificialmente (*spiking*) con el patrón mezcla de los 20 plaguicidas (10 mg L^{-1}) a tres concentraciones distintas: $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$, 1 mg kg^{-1} y 2 mg kg^{-1} , añadiendo $125 \text{ }\mu\text{L}$, $500 \text{ }\mu\text{L}$ y $1.000 \text{ }\mu\text{L}$ del patrón mezcla, respectivamente. Para favorecer la homogeneización, se añadió una cantidad adicional de disolvente mezcla hexano:acetato de etilo (9:1). Tras la evaporación del disolvente, las muestras se sometieron a un proceso de envejecimiento durante 7 días, simulando un proceso de humectación en el suelo (Figura 3.5). Cada nivel de *spiking* se realizó por triplicado. Las concentraciones de las muestras tras el *spiking* son acordes con los niveles de contaminación por organoclorados encontrados en suelos afectados por actividades agrícolas en distintos países del mundo (Yadav et al., 2016), siendo 2 mg kg^{-1} el nivel de intervención establecido en Galicia para suelos contaminados por HCH.

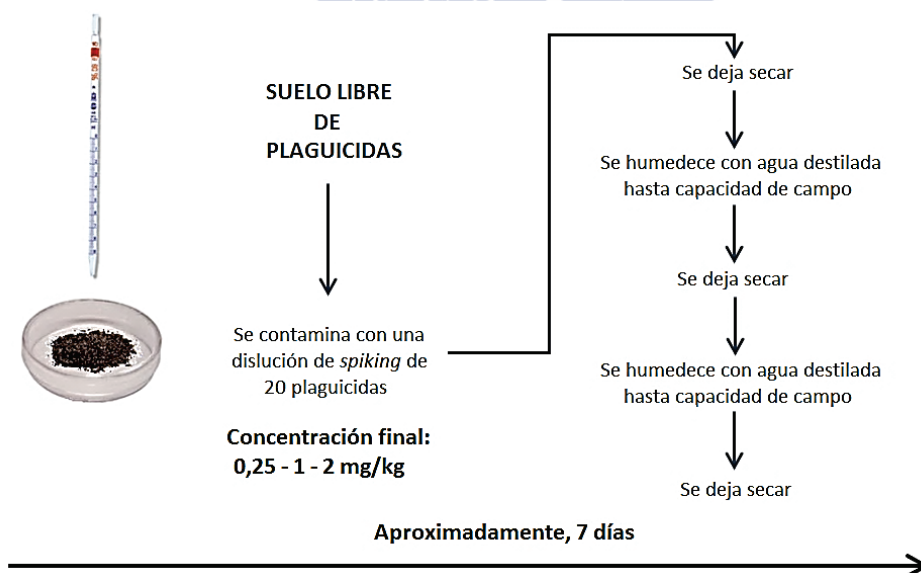


Figura 3.5. Procedimiento de *spiking* y envejecimiento de las muestras de suelo contaminadas.

Para la validación del método analítico se empleó un material de referencia certificado (CRM847-050) de RT Corporation (RTC, Wyoming) de un suelo franco-arcilloso con materia orgánica y contaminado con 15 de los 20 plaguicidas organoclorados que contenía el preparado usado en la contaminación de las muestras limpias.

3.2.6. Análisis estadístico

En análisis estadístico se llevó a cabo mediante el software *XLSTAT-Base*, Versión 2016.07 (de Addinsoft, New York), integrado en MS Excel®.

Los resultados del análisis de las muestras contaminadas artificialmente se sometieron a un análisis de la varianza (ANOVA) y se aplicó el método de comparaciones múltiples de Tuckey, o método HSD (*Honestly Significant Difference*), para un intervalo de confianza del 95%, con el objetivo de evaluar la significación de las diferencias encontradas entre los tres niveles de *spiking*.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Recuperaciones y validación del método analítico

Las recuperaciones del método analítico variaron según el compuesto considerado y la concentración de *spiking* (Figura 3.6), encontrándose diferencias significativas entre las distintas concentraciones para la mayoría de los compuestos (Tabla 3.5).

Se obtuvo un promedio de recuperación del 70%, para 16 de los 20 compuestos analizados. Para α -HCH, aldrin, heptacloro y hexaclorobenceno las recuperaciones rondaron el 40%. La diferencia entre réplicas no fue significativa.

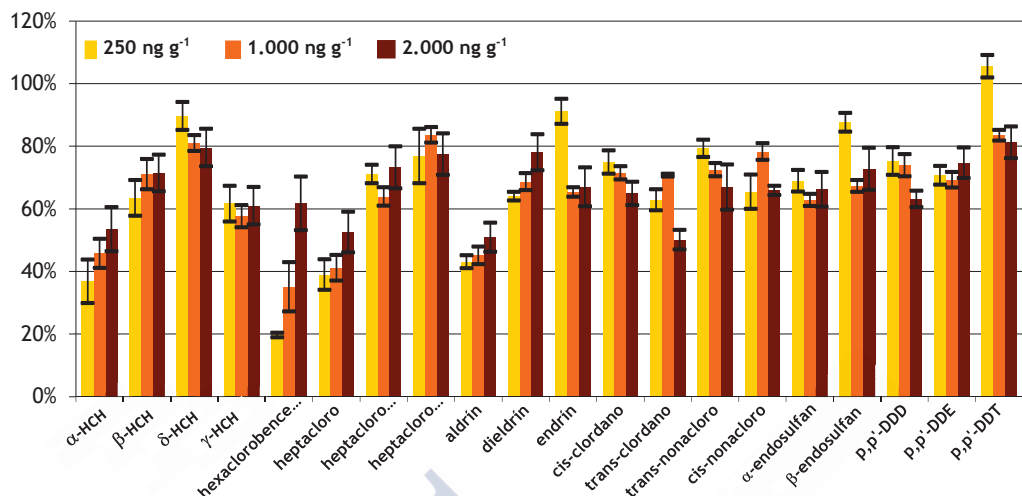


Figura 3.6 Porcentajes de recuperación del método analítico, para cada plaguicida y concentración de *spiking*.

Tabla 3.5. Resultados del test de Tuckey con un intervalo de confianza del 95% (distintas letras, en la misma fila, indican diferencias significativas).

	250 ng g ⁻¹	1.000 ng g ⁻¹	2.000 ng g ⁻¹
	<i>Recuperación en %₁</i>		
α-HCH	0,37 c	0,46 b	0,53 a
β-HCH	0,63 b	0,71 a	0,71 a
γ-HCH	0,62 a	0,58 a	0,61 a
δ-HCH	0,90 a	0,81 b	0,80 b
hexaclorobenceno	0,20 c	0,35 b	0,62 a
heptacloro	0,39 b	0,41 b	0,53 a
heptacloro epoxido A	0,71 ab	0,64 b	0,73 a
heptacloro epoxido B	0,77 a	0,84 a	0,77 a
aldrin	0,43 b	0,45 b	0,51 a
dieldrin	0,64 b	0,69 ab	0,78 a
endrin	0,91 a	0,65 b	0,67 b
cis-clordano	0,75 a	0,71 a	0,65 b
trans-clordano	0,63 b	0,71 a	0,50 c
trans-naoaloro	0,79 a	0,72 ab	0,67 b
cis-naoaloro	0,65 b	0,78 a	0,66 b
α-endosulfan	0,69 a	0,63 a	0,66 a
β-endosulfan	0,88 a	0,67 b	0,73 b
p,p'-DDD	0,75 a	0,74 a	0,63 b
p,p'-DDE	0,71 a	0,69 a	0,75 a
p,p'-DDT	1,06 a	0,83 b	0,81 b

Los niveles de recuperación obtenidos son acordes con los rangos indicados en el método 8081B de la EPA (USEPA, 2007d), para la extracción de distintos OCPs con fluidos a presión.

El material de referencia certificado empleado para la validación, CRM847-050 (de RT Corporation), se sometió al mismo proceso de extracción, cambio de disolvente y detección, que las muestras contaminadas artificialmente. Los porcentajes de recuperación obtenidos para el material de referencia fueron ligeramente superiores a los obtenidos para las muestras contaminadas artificialmente. El valor más bajo fue para α -endosulfan (51%), mientras que para β -y δ -HCH, heptacloro epóxido B, dieldrin, endrin, p,p'-DDD, p,p'-DDE y p,p'-DDT se superó el 100% de recuperación. Por otro lado, el valor medio obtenido, según se indica en el certificado del material de referencia, debe estar dentro de un intervalo de predicción establecido, y tal como se puede observar en la Figura 3.7, los resultados obtenidos se encontraron dentro de dicho intervalo.

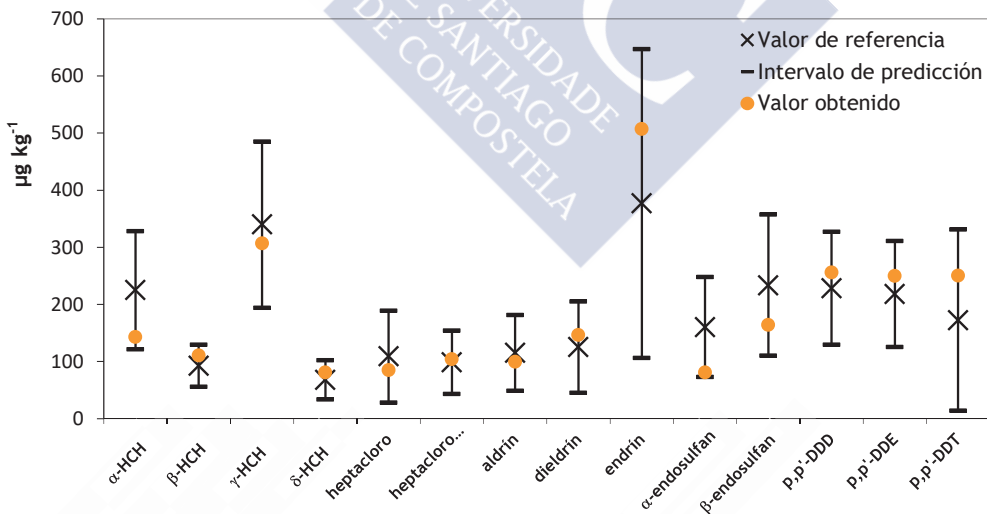


Figura 3.7. Representación gráfica del valor de referencia y su intervalo de confianza, y del valor obtenido experimentalmente.

Los resultados obtenidos demuestran que el proceso analítico desarrollado es válido para la determinación, en suelos, de los plaguicidas organoclorados de referencia.

3.3.2. Análisis de las muestras de suelos de cultivo

Los resultados de los análisis de las muestras de suelos mostraron la presencia de residuos de plaguicidas organoclorados en seis de las siete parcelas muestreadas. En la parcela M2 no se detectó ningún plaguicida de los analizados (Tabla 3.6).

No se cuantificaron cantidades detectadas por debajo del patrón de calibración más bajo (10 ng g^{-1}), que coincide con el nivel de referencia para la protección de la salud humana, en suelos de uso agrícola, establecido en el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados (BOE, 2005).

Las concentraciones obtenidas variaron según el compuesto y la parcela considerados, oscilando entre $<10 \text{ ng g}^{-1}$ y 600 ng g^{-1} . Estos resultados son comparables a los encontrados para isómeros de HCH en distintos suelos agrícolas de Galicia (Calvelo Pereira *et al.*, 2010), con valores medios entre $1,1 \text{ ng g}^{-1}$ y 139 ng g^{-1} y un máximo de 1.404 ng g^{-1} ; o con los obtenidos para isómeros de HCH y DDT y sus metabolitos en la Campania italiana, al sur del país, con valores medios entre $1,4 \text{ ng g}^{-1}$ y 107 ng g^{-1} y máximos en torno a los 1.200 ng g^{-1} (Qu *et al.*, 2016).

Tabla 3.6. Concentración (mg kg^{-1}) de plaguicidas organoclorados detectadas en las muestras de suelos agrícolas seleccionados.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	RD 9/2005*
α -HCH	0,12	<i>n.d.</i>	0,06	0,01	0,01	0,06	0,04	<i>0,01</i>
β -HCH	0,03	<i>n.d.</i>	0,08	<0,01	<0,01	0,07	0,02	<i>0,01</i>
δ -HCH	<0,01	<i>n.d.</i>	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<i>n.l.</i>
γ -HCH	<0,01	<i>n.d.</i>	<0,01	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<0,01	<0,01	<i>0,01</i>
hexaclorobenceno	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<0,01	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>0,01</i>
heptacloro	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<0,01	<0,1	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.l.</i>
hept. epox. A	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.l.</i>
hept. epox. B	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0,15	0,05	<0,01	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>0,01</i>
aldrin	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<0,01	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>0,01</i>
dieldrin	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0,60	<0,01	0,01	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>0,01</i>
endrin	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<0,01	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>0,01</i>
Σ clordanos	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0,18	0,03	<0,01	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>0,01</i>
Σ endosulfan	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<0,01	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0,01	<i>0,60</i>
p-p'-DDD	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0,01	<i>n.d.</i>	<i>0,70</i>
p-p'-DDE	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<0,01	<i>n.d.</i>	0,04	<i>n.d.</i>	<i>0,60</i>
p-p'-DDT	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0,01	0,01	<i>n.d.</i>	0,02	<i>n.d.</i>	<i>0,20</i>

Los valores en negrita indican aquellas concentraciones que superan los valores de referencia del RD 9/2005.

*Valor genérico de referencia para la protección de la salud humana en suelos de uso agrícola.
n.d.: no detectado; *n.l.*: no legislado.

Prácticamente la totalidad de los isómeros del lindano (α , β , δ y γ -HCH) fueron detectados en las seis parcelas, en mayores concentraciones para los isómero alfa y beta. En la parcela M1, dedicada a la rotación anual de trigo-patata-nabo, se detectó α -HCH en una concentración 10 veces superior al nivel de referencia para la protección de la salud humana, establecido en el Real Decreto 9/2005 para suelos de uso agrícola.

Las parcelas M3, M4, M5 y M6, correspondientes a cultivos en invernadero, presentaron la mayor cantidad de plaguicidas organoclorados analizados. En la parcela M3, las concentraciones de heptacloro epóxido B y clordanos (suma de cis-clordano, trans-clordano, cis-nonacloro y trans-nonacloro) cuantificadas, superaron entre 15 y 18 veces el nivel de referencia establecido en el RD 9/2005 para la

protección de la salud humana en suelos de uso agrícola, y la concentración encontrada de dieldrin sobrepasó dicho nivel en 60 veces. Para la M6 solo se superaron estos niveles en el caso del α -HCH y β -HCH, entre 6 y 7 veces, y se cuantificó p,p'-DDT y sus metabolitos (p,p'-DDD y p,p'-DDE) muy por debajo del nivel de referencia establecido en el RD 9/2005.

Los resultados confirman la presencia de plaguicidas organoclorados en suelos de cultivo intensivo de Galicia, aun cuando hace décadas que su uso fue prohibido. La persistencia de estos compuestos en el suelo, así como la incertidumbre en los tiempos necesarios para su degradación (de forma natural), hasta límites no detectables en el suelo, complicará la decisión sobre los plazos aplicables para la conversión de las parcelas a cultivo ecológico.

3.4. CONCLUSIONES

Los porcentajes de recuperación del método analítico, aplicado para la determinación de plaguicidas organoclorados en suelos con contaminación artificial, variaron según el compuesto y el nivel de contaminación existente en las muestras. El promedio de la recuperación rondó el 70%, excepto para aldrin, α -HCH, heptacloro y hexaclorobenceno que descendió hasta el 40%.

La metodología analítica aplicada permite cuantificar plaguicidas organoclorados en suelos, de acuerdo con los límites establecidos en la legislación vigente sobre suelos contaminados.

En las muestras de suelo pertenecientes a seis de las siete parcelas de cultivo seleccionadas, se confirmó la presencia de residuos de plaguicidas organoclorados, prohibidos actualmente en la agricultura convencional y, por supuesto, también en la ecológica. En algunas de las parcelas, las concentraciones superan los niveles de referencia para la protección de la salud humana, para suelos de uso agrícola, establecidos en la legislación vigente.

En el proceso de conversión de una parcela de cultivo a agricultura ecológica, deberá de evaluarse la presencia de residuos de plaguicidas organoclorados, utilizados como fitosanitarios a lo largo del siglo XX, debido a su elevada persistencia en el medio ambiente y a su toxicidad. En los casos en los que se confirme la presencia de este tipo de sustancias, los organismos oficiales deberán considerar la aplicación de los plazos pertinentes, o técnicas de remediación oportunas, para asegurar la conversión de la parcela a cultivo ecológico con todas las garantías exigidas por la normativa sectorial.

3.5. REFERENCIAS

- Arco, J. 2016. Requisitos técnicos para la producción ecológica en cultivos hortícolas protegidos. I Simposio Agricultura Ecológica, 18-19 de mayo de 2016. El Ejido, Almería. Conferencia.
<<http://www.fundacioncajamar.es/pdf/bd/comun/transfereencia/0102-requisitos-para-la-agricultura-ecologica-juan-matero-arco-1469698806.pdf>>[Fecha de consulta: 28 de noviembre de 2016]
- Boletín Oficial del Estado (BOE). 2005. Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Ministerio de la Presidencia. BOE núm. 15, de 18 de enero de 2005.
- Calvelo Pereira, R.; Martínez, M.; Martínez Cortizas, A.; Macías, F. 2010. Analysis of composition, distribution and origin of hexachlorocyclohexane residues in agricultural soils from NW Spain. *Science of the Total Environment* 408, 5583 - 5591.
- Camel, V. 2001. Recent extraction techniques for solid matrices – supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls. *The Analyst* 126, 1182-1193.

Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2008. Reglamento (CE) 889/2008 de la Comisión, de 5 de septiembre de 2008, por el que se establecen disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) 834/2007 del Consejo sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos, con respecto a la producción ecológica, su etiquetado y su control. Unión Europea. DOUE núm. L 250, de 18 de septiembre de 2008

Dionex. 2009. ASE® 200 Brochure.

<http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4036_ASE200_Bro.pdf>[Fecha de consulta: 3 de septiembre de 2009]

Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA). 2006. Plan integral de actuaciones para el fomento de la agricultura ecológica 2007-2010. MAPA, Madrid.

Qu C.; Albanese, S.; Chen W.; Lima A.; Doherty, A.; Piccolo A.; Arienzo, M.; Qi S.; De Vivo; B. 2016. The status of organochlorine pesticide contamination in the soils of The Campanian Plain, southern Italy, and correlations with soil properties and cancer risk. *Environmental Pollution* 216, 500–511.

U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). 2007a. Method 3545A (SW-846): Pressurized Fluid Extraction (PFE).

U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). 2007b. Method 8000D: Determinative chromatographic separations.

U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). 2007c. Method 8270D: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry.

U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). 2007d. Method 8081B: Organochlorine pesticides by gas chromatography.

Universidad de Buenos Aires (UBA). 2016. Analizadores. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

<http://www.qo.fcen.uba.ar/Cursos/metesp08_files/teoricas07pdf/QITyLT.pdf>[Fecha de consulta: 27 de agosto de 2016]

Yadav, I.C.; Devi, N.L.; Li, J.; Zhang, G.; Shakya, P.R. 2016. Occurrence, profile and spatial distribution of organochlorines pesticides in soil of Nepal: Implication for source apportionment and health risk assessment. *Science of the Total Environment* 573, 1598–1606.





Capítulo 4

Extractabilidad de plaguicidas organoclorados en distintos suelos naturales contaminados artificialmente.

Resumen

Los plaguicidas organoclorados (OCPs) son, en general, compuestos hidrofóbicos, apolares, poco volátiles y persistentes en los suelos. La retención en el suelo depende principalmente de la materia orgánica aunque, en ausencia de ella, la fracción mineral actúa también como adsorbente. En el análisis de plaguicidas en el suelo, la extracción con un extractante adecuado es la etapa clave. Las variaciones de recuperación obtenidas para distintos organoclorados en suelos con diferentes características, y con distintos extractantes, sugieren la existencia de mecanismos de interacción específicos entre los compuestos, la matriz y el extractante. El objetivo de este trabajo es avanzar en el conocimiento de los mecanismos de interacción entre plaguicidas organoclorados y suelos naturales, realizando para ello, en primer lugar, una revisión de las propiedades de los OCPs y de las relaciones entre ellas, y, en segundo lugar, ensayos de extractabilidad en muestras de suelo contaminadas artificialmente con OCPs. Los resultados indican que, en presencia de materia orgánica predominan las interacciones hidrofóbicas, y la afinidad entre matriz y extractante contribuye a una elevada recuperación de los plaguicidas. Mientras que, con la fracción mineral surgen mecanismos de carácter electrostático y polar, frente a los cuales un extractante hidrofóbico es poco efectivo, disminuyendo la recuperación. Las propiedades que determinan la distribución de carga eléctrica en las moléculas de los plaguicidas organoclorados, así como su polaridad, son las principales responsables de las diferencias de extractabilidad encontradas para estas sustancias.



4.1 INTRODUCCIÓN

La familia de los plaguicidas organoclorados, OCPs en sus siglas en inglés (*Organochlorine Pesticides*), se caracteriza por ser compuestos prácticamente insolubles en agua (hidrofóbicos), poco volátiles, apolares, lipofílicos y persistentes (Ding *et al.*, 1995; Ledirac *et al.*, 2005; Shen y Wania, 2005; Zhang *et al.*, 2011). Debido a esta hidrofobicidad, los suelos representan un importante sumidero y reservorio de este tipo de sustancias en el medio ambiente (Zhang *et al.*, 2011).

Numerosos estudios señalan que, la capacidad de retención de OCPs en los suelos está dominada por la presencia de materia orgánica, más que por la fracción mineral (Chiou, 1989; Schulten *et al.*, 2001; Senesi, 1992; Bronner y Goss, 2011). Los OCPs interaccionan con la materia orgánica del suelo a través, principalmente, de un proceso de adsorción hidrofóbica cuyos mecanismos no están del todo demostrados (Benoit *et al.*, 1996; Gevao *et al.*, 2000; Prosen *et al.*, 2007). Esta interacción, rápida inicialmente, se vuelve más lenta con el tiempo, debido a la difusión de los compuestos dentro de la materia orgánica del suelo (Ahmed *et al.*, 2014). La propiedad que caracteriza este tipo de retención es el coeficiente de reparto K_{oc} de cada compuesto orgánico, aunque su valor puede variar de unos suelos a otros (Rodríguez, 2009).

Sin embargo, en suelos con poca materia orgánica es la fracción mineral la que determina la retención de contaminantes orgánicos, en particular el contenido en arcillas y óxi(hidróxi)dos de hierro. La elevada superficie disponible para la adsorción en la fracción mineral, tanto externa como interna, así como la interacción del plaguicida a través de múltiples fuerzas de enlace (hidrofóbicas, transferencia de carga, enlace de hidrógeno, etc.) son las responsables de que compuestos poco afines, a priori, por la fracción mineral, permanezcan retenidos en este tipo de suelos (Kowalska *et al.*, 1994; Shen, 2000; Contreras *et al.*, 2003; Zhu *et al.*, 2004; Banasiak *et al.*, 2011).

Se pueden encontrar plaguicidas organoclorados en suelos de casi cualquier parte del mundo, aunque en concentraciones muy diferentes dependiendo de la

fuelle de contaminación, de los procesos de transformación, del uso al que esté sometido el suelo y del tiempo que haya pasado desde su entrada en el medio (Wang *et al.*, 2007a; Yu *et al.*, 2013). En suelos directamente afectados por actividades humanas, los niveles pueden oscilar desde menos de 1 ng g⁻¹ hasta 2.000 ng g⁻¹ (Qu *et al.*, 2016; Yadav *et al.*, 2016; Calvelo Pereira *et al.*, 2010), o incluso alcanzar los 400.000 ng g⁻¹ en las regiones más industrializadas y contaminadas de Europa (Wilken *et al.*, 1994). Sin embargo, en suelos naturales, con menor influencia humana, las concentraciones detectadas son muy bajas. Por ejemplo, aparecen en suelos de alta montaña, como Pirineos y el Teide, en concentraciones desde 0,1 pg g⁻¹ hasta 6,9 ng g⁻¹ (Grimalt *et al.*, 2004; Ribes *et al.*, 2002), en suelos forestales de Austria hasta 22 ng g⁻¹ (Weiss *et al.*, 1998), o en lugares remotos de la Antártida, con valores máximos de hasta 7 ng g⁻¹ (Cabrerizo *et al.*, 2012), lo que podría estar relacionado con el transporte a largas distancias de estos plaguicidas (Grimalt *et al.*, 2004).

La extracción de plaguicidas organoclorados del suelo es la etapa crucial para la determinación de la contaminación existente en esta matriz. Es un proceso complejo afectado por muchos factores: las propiedades físico-químicas de los compuestos, el tipo de suelo, las interacción entre los compuestos y la matriz, el tiempo que lleven los contaminantes en el suelo, y también la técnica empleada para la extracción. Las extracciones líquido-sólido son técnicas ampliamente usadas para la extracción de plaguicidas del suelo, entre las que destacan la extracción Soxhlet, la extracción asistida por ultrasonidos o la extracción con fluidos a presión (Andreu y Picó, 2004). Muchas investigaciones se han centrado en la optimización de los distintos parámetros de la extracción, siendo la elección del disolvente o extractante uno de los aspectos comunes en todas las técnicas (Fitzpatrick y Dean, 2002).

El extractante, o mezclas de extractantes, se eligen por afinidad con los compuestos que se pretende analizar, con el objetivo de disolver las sustancias que permanecen adheridas al suelo por diferentes tipos de enlaces e interacciones con la matriz. Independientemente de los extractantes elegidos, los trabajos sobre optimización de metodologías de análisis de OCPs en suelos muestran variaciones

de los porcentajes de recuperación entre los distintos plaguicidas organoclorados en las matrices ensayadas (Concha-Graña, 2004; USEPA, 2007a; Vega *et al.*, 2007). En estos trabajos de optimización, se buscan mezclas de disolventes dirigidas a recuperar el 100% del componente, superando las diferentes interacciones entre distintos compuestos y distintas matrices.

Los trabajos de selección de extractantes basados en los parámetros de solubilidad de Hildebrand/Hansen, de compuestos y solventes, confirman que la aplicación de dichas teorías está limitada por la interacción entre los compuestos y la matriz (Lang *et al.*, 2005), y que es necesario considerar los efectos combinados entre compuestos, matrices y extractantes específicos (Scott y Dean, 2003).

Conocer las propiedades moleculares y físico-químicas de los plaguicidas organoclorados es fundamental para interpretar el comportamiento de estas sustancias en los suelos y frente a un extractante dado. Teniendo en cuenta que los organoclorados son uno de los grupos de contaminantes orgánicos más ampliamente estudiados, se podría esperar que sus propiedades estuvieran bien establecidas. Sin embargo, diversos estudios, manuales y bases de datos, aportan diferentes valores para una misma propiedad, pudiendo variar en varios órdenes de magnitud (Mackay *et al.*, 2006). Puesto que muchas de estas propiedades son determinadas en laboratorio, o a través de cálculos teóricos o estimaciones empíricas, uno de los motivos que provoca dicha variabilidad, según la fuente consultada, es la dificultad de medir con precisión propiedades como la solubilidad, constante de Henry, presión de vapor, etc. de sustancias poco solubles y semivolátiles (Shen y Wania, 2005).

El objetivo de este trabajo es avanzar en el conocimiento de los mecanismos de interacción que se establecen entre plaguicidas organoclorados y suelos naturales. Para ello se realiza, en primer lugar, una revisión de las propiedades de los OCPs y se analizan las relaciones entre ellas. A continuación, se lleva a cabo un ensayo de extractabilidad de distintos OCPs en muestras de suelo contaminadas artificialmente.

4.2 MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1 Selección de plaguicidas y de los datos de sus propiedades físico-químicas y moleculares

Los plaguicidas organoclorados seleccionados para este estudio son los incluidos en el Real Decreto 9/2005, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados (BOE, 2005). Esta norma incluye un listado de trece OCPs entre los que se encuentra el endosulfan y el clordano, de forma genérica. Aquí se trabajará con los dos isómeros (alfa y beta) del endosulfan, y con los componentes mayoritarios del clordano técnico (Dearth *et al.*, 1991): clordano-cis, clordano-trans, heptacloro y nonacloro-trans (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Plaguicidas organoclorados objeto de estudio.

Sustancia	Número CAS
p-p' DDT (DDT)	50-29-3
p-p' DDE (DDE)	72-55-9
p-p' DDD (DDD)	72-54-8
hexaclorociclohexano-alfa (α -HCH)	319-84-6
hexaclorociclohexano-beta (β -HCH)	319-85-7
hexaclorociclohexano-gamma (γ -HCH o lindano)	58-89-90
hexaclorobenceno (HCB)	118-74-1
aldrin	309-00-2
dieldrin	60-57-1
endrin	72-20-8
endosulfan-alfa (endo-I)	959-98-8
endosulfan-beta (endo-II)	33213-65-9
clordano-cis (CC)	5103-71-9
clordano-trans (TC)	5103-74-2
nonacloro-trans (TN)	39765-80-5
heptacloro (HEPT)	76-44-8
heptacloro epóxido B (HEPX)	1024-57-3

La configuración estructural confiere distintas propiedades físico-químicas y toxicológicas a los plaguicidas, incluso entre los isómeros de un mismo compuesto.

Los OCPs se pueden clasificar en 3 o 4 clases según se diferencien, o no, distintos subgrupos dentro de los considerados como compuestos aromáticos (Albert, 1995; Ledirac, *et al.*, 2005) (Figura 4.1).

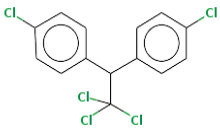
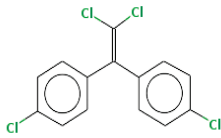
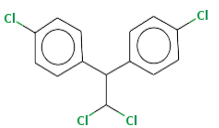
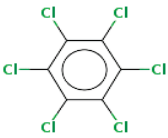
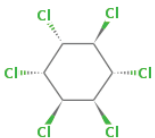
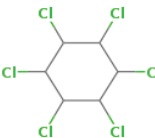
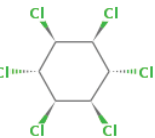
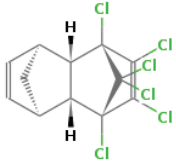
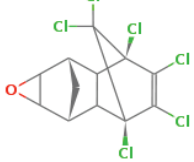
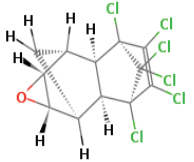
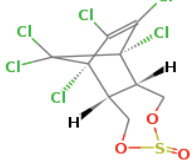
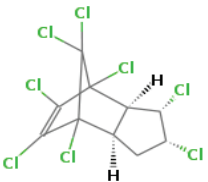
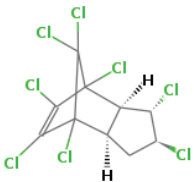
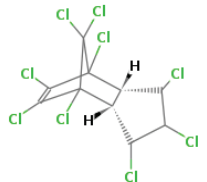
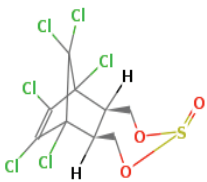
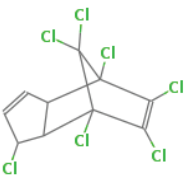
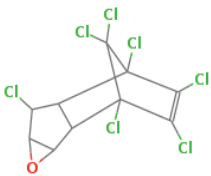
Derivados de hidrocarburos aromáticos			
<i>DDT y análogos</i>			<i>Bencenos sustituidos</i>
<i>p-p' DDT</i> 	<i>p-p' DDE</i> 	<i>p-p' DDD</i> 	<i>HCB</i> 
Derivados de hidrocarburos alicíclicos			
<i>α-HCH</i> 	<i>β-HCH</i> 	<i>γ-HCH</i> 	
Derivados de hidrocarburos ciclodiénicos			
<i>aldrin</i> 	<i>dieldrin</i> 	<i>endrin</i> 	<i>endo-I</i> 
<i>CC</i> 	<i>TC</i> 	<i>TN</i> 	<i>endo-II</i> 
<i>HEPT</i> 	<i>HEPX</i> 		

Figura 4.1. Clasificación (Albert, 1995; Concha-Graña, 2004; Ledirac *et al.*, 2005) y estructura molecular (NIST, 2016) de los plaguicidas organoclorados objeto de estudio

Xiao *et al.* (2004) y Shen y Wania (2005) realizaron un trabajo de compilación, ajuste y selección de las propiedades físico-químicas de estos OCPs (a excepción del TN), a través de algoritmos basados en relaciones termodinámicas entre propiedades, y modelos de regresión y cálculo de incertidumbres, para ofrecer un valor único lo más ajustado y consistente posible de cada propiedad físico-química. Para el presente trabajo se utilizaron estas referencias, excepto para la solubilidad en agua del β -HCH, pues el valor indicado por Xiao *et al.* (2004) resulta incoherente con los obtenidos para α -HCH y γ -HCH. Esta incoherencia se debe al desconocimiento de la variación de la entropía de fusión para el β -HCH, que se sustituyó por un valor genérico en los cálculos termodinámicos, cuestión que no ocurrió en los otros dos casos. Después del análisis de otras fuentes bibliográficas, se selecciona para este trabajo el valor aportado por Majewski y Capel (1995) para la solubilidad del β -HCH. Adicionalmente, para el nonacloro-trans (TN) se tomaron los valores indicados por Jantunen (2010), y en ausencia de referencias sobre la solubilidad en agua se asume igual a la del clordano-cis (CC) (Tabla 4.2).

Adicionalmente, se utilizaron los valores de distintos descriptores moleculares recogidos en Zhu *et al.* (2011), entre otros: (1) momento dipolar total (μ), (2) volumen de van der Waals (V_{vdW}), (3) electronegatividad de Mulliken (ME), (4) valores de distribución de cargas positivas, como q^+ y q_H^+ que representan la mayor carga neta positiva sobre un átomo cualquiera y un átomo de hidrógeno de una molécula concreta, respectivamente, (5) valores de distribución de cargas negativas, como q^- y q_{Cl}^- que indican la mayor carga neta negativa sobre un átomo cualquiera y sobre un átomo de Cloro, o (6) la energía de repulsión *core-core* (CCR) (repulsión generada entre los electrones internos de los distintos centros atómicos de la molécula) que influye en la energía de valencia (Angulo-Cornejo y Tovar, 2014) y en la distribución de carga molecular (Enríquez, 2016) (Tabla 4.3).

Respecto a los parámetros de solubilidad de Hildebrand/Hansen, su cálculo no es sencillo porque depende de propiedades termodinámicas no siempre conocidas para la totalidad de las sustancias o contaminantes ambientales, como es el caso de los plaguicidas organoclorados. Estos parámetros de solubilidad dependen de tres

componentes intermoleculares (fuerzas de dispersión de London, interacciones polares y por enlace de hidrógeno) y ofrecen una medida de la energía de cohesión entre solutos y solventes. En la bibliografía, se han encontrado valores de los parámetros fraccionales de Hansen para 10 de los 17 OCPs estudiados en este capítulo (Tabla 4.4). Los parámetros fraccionales de Hansen indican el porcentaje de contribución de cada término (dispersión, polaridad, enlace de hidrógeno) al valor total de la solubilidad de Hildebrand/Hansen. Los parámetros fraccionales son los que se representan en el diagrama triangular propuesto por Teas (Scott y Dean, 2003).

Tabla 4.2. Propiedades físico-químicas seleccionadas (Majewski y Capel, 1995; Xiao *et al.*, 2004; Shen y Wania, 2005; Jantunen, 2010), y relaciones atómicas, de los plaguicidas organoclorados estudiados.

	PM (g mol ⁻¹)	S _{agua} (mg L ⁻¹)	logK _{ow}	P (Pa)	H (Pa m ³ mol ⁻¹)	C/PM	H/C	Cl/C	O/C	O/H
DDT	354,5	1,49E-01	6,39	4,80E-04	1,10E+00	0,47	0,05	1,05	0,00	0,00
DDE	318,03	2,51E-01	6,93	3,40E-03	4,20E+00	0,53	0,05	0,84	0,00	0,00
DDD	320,05	7,36E-01	6,33	1,20E-03	5,00E-01	0,52	0,06	0,84	0,00	0,00
α-HCH	290,83	9,68E+01	3,94	2,45E-01	7,35E-01	0,25	0,08	2,95	0,00	0,00
β-HCH	290,83	6,95E+01	3,91	5,29E-02	3,70E-02	0,25	0,08	2,95	0,00	0,00
γ-HCH	290,83	7,18E+01	3,83	7,57E-02	3,06E-01	0,25	0,08	2,95	0,00	0,00
HCB	284,8	3,99E-01	5,64	9,40E-03	6,50E+01	0,25	0,00	2,95	0,00	<i>null</i>
aldrin	364,91	9,85E-01	6,24	6,40E-02	2,30E+01	0,39	0,06	1,47	0,00	0,00
dieldrin	380,91	4,95E+00	5,48	1,40E-02	1,10E+00	0,38	0,06	1,47	0,11	2,00
endrin	380,91	1,14E+00	4,94	3,10E-03	1,10E+00	0,38	0,06	1,47	0,11	2,00
endo-I	406,9	2,56E+00	4,94	4,40E-03	7,00E-01	0,27	0,06	1,96	0,44	8,00
endo-II	406,9	3,62E+01	4,78	4,00E-03	4,50E-02	0,27	0,06	1,96	0,44	8,00
CC	409,76	5,33E-01	6,2	7,30E-03	5,70E+00	0,29	0,05	2,36	0,00	0,00
TC	409,76	6,15E-01	6,27	1,00E-02	6,80E+00	0,29	0,05	2,36	0,00	0,00
TN	444,2	5,33E-01	6,35	3,70E-03	1,07E+01	0,27	0,04	2,65	0,00	0,00
HEPT	373,3	1,31E+00	5,94	1,30E-01	3,80E+01	0,32	0,04	2,06	0,00	0,00
HEPX	389,4	5,06E+00	5,42	2,20E-02	1,70E+00	0,31	0,04	2,06	0,13	3,20

PM: peso molecular; S_{agua}: solubilidad en agua a 25 °C (líquido subenfriado); K_{ow}: coeficiente de reparto octanol-agua a 25 °C; P: presión de vapor a 25 °C (líquido subenfriado); H: constante de Henry.

Tabla 4.3. Descriptores moleculares de algunos plaguicidas organoclorados (Zhu *et al.*; 2011).

	μ (Deb)	$V_{vdw}(\text{\AA}^3)$	ME (eV)	q_H^+ (C)	q^+ (C)	q^- (C)	q_{Cl}^- (C)	CCR (eV)
DDT	1,859	354,37	5,220	0,215	0,215	0,189	0,123	1626,698
α -HCH	0,024	265,37	5,772	0,223	0,223	0,145	0,145	762,835
γ -HCH	0,028	260,89	5,993	0,219	0,219	0,167	0,167	1006,003
dieldrin	3,210	343,77	5,353	0,187	0,187	0,487	0,128	2788,569
endo-I	10,420	346,53	4,987	0,195	1,458	0,758	0,087	3173,957
endo-II	4,131	349,55	5,352	0,208	1,515	0,785	0,07	2736,531
CC	4,074	358,10	5,424	0,207	0,207	0,335	0,207	2439,463
TC	4,074	358,10	5,424	0,207	0,207	0,335	0,207	2439,462

μ : momento dipolar total; V_{vdw} : volumen de van der Waals; ME: electronegatividad de Mulliken; q_H^+ : mayor carga neta positiva sobre un átomo de hidrógeno; q^+ : mayor carga neta positiva sobre un átomo de la molécula; q^- : mayor carga neta negativa sobre un átomo de la molécula; q_{Cl}^- : mayor carga neta negativa sobre un átomo de cloro; CCR: energía de repulsión *core-core*.

Tabla 4.4. Parámetros fraccionales de Hansen (Scott y Dean, 2003; Lang *et al.*, 2005; Villa *et al.*, 2011)

	F_d	F_p	F_h
DDT	84,00	14,66	1,49
DDD	86,68	11,30	1,48
DDE	89,10	9,79	1,20
γ -HCH	47,00	47,00	5,00
HCB	50,08	48,69	1,23
dieldrin	54,00	36,00	9,00
endrin	52,92	36,61	10,48
endo-I	45,53	49,46	5,01
endo-II	52,00	41,00	8,00
HEPT	48,00	45,00	6,00

Fd: Parámetro de fuerzas de dispersión de London;
 Fp: Parámetro de fuerzas debidas a la polaridad;
 Fh: Parámetro de fuerzas debidas a los enlaces de hidrógeno

4.2.2 Ensayo de extractabilidad de OCPs en suelos

El ensayo consistió en someter distintas muestras de suelo, contaminadas artificialmente con los 17 plaguicidas organoclorados seleccionados, a un proceso de extracción sólido-líquido con un extractante afin a los OCPs.

4.2.2.1 Reactivos y patrones

Los plaguicidas organoclorados se adquirieron en estado sólido y con elevadas purzas (Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers): aldrin (97,0%), dieldrin (98,5%), endrin (99,5%), alfa-(I)-endosulfan (96,0%), beta-(II)-endosulfan (99,5%), clordano-cis (99,0%), clordano-trans (99,5%), nonaclaro-trans (99,0%), heptacloro (99,5%), heptacloro-exo-epóxido B (98,5%), alfa-HCH (97,5%), beta-HCH (97,5%), gamma-HCHC (98,6%), hexaclorobenceno (99,5%), p-p'DDD (98,0%), p-p'DDE (98,5%), p-p'DDT (98,5%). Se prepararon patrones individuales de cada uno, a una concentración de 1.000 mg L^{-1} en acetona (Pestanal®, de Sigma-Aldrich). Se preparó un patrón mezcla de todos los plaguicidas, en acetona, a una concentración de 1 mg L^{-1} , empleado en el procedimiento de contaminación artificial de las muestras de suelo (*spiking*) y preparación de patrones cromatográficos.

Los demás reactivos usados para la extracción y preparación para la determinación cromatográfica fueron: n-hexano (99% de pureza, Fluka), arena de mar lavada de grano fino (Panreac) y tierra de diatomeas (100% pureza, de Dionex).

4.2.2.2 Preparación de las muestras de suelo

Para realizar los ensayos de extractabilidad se seleccionaron un total de 6 horizontes (3 superficiales y 3 subsuperficiales) de suelos naturales de Galicia. Los lugares de muestreo fueron seleccionados de acuerdo a los siguientes criterios: a) uso forestal del terreno, sin historial conocido de aplicación de pesticidas, y b) representatividad de distintos procesos edafogénicos que dan lugar a sistemas coloidales del suelo marcadamente diferentes. Las muestras A_{Pont} y B_{Pont} fueron tomadas de un horizonte A úmbrico y de un B cámbico de un Umbrisol cámbico (IUSS Working Group WRB, 2015) desarrollado sobre granito, recogido en el ayuntamiento de Teo (A Coruña). Las muestras A_{ACB} y B_{ACB} fueron recogidas de un horizonte A móllico y de un horizonte B espódico de un Podzol álbico formado sobre ortocuarcitas de la Serra do Xistral (Lugo). La

muestra A_{And} corresponde a un horizonte superficial de un Andosol úmbrico, y la muestra B_{Ferr} pertenece a un horizonte subsuperficial de un Ferralsol úmbrico, ambos formados sobre anfibolitas y recogidos en el ayuntamiento de Boqueixón (A Coruña). Todas las muestras de suelo son de carácter ácido, baja capacidad de intercambio catiónico (CIC) y elevada saturación en Al del complejo de cambio, pero presentan un amplio intervalo de concentración de carbono orgánico (3,3 a 91,6 g kg⁻¹), de contenido de arcilla (2,2 a 32,3 %) y complejos de Al y Fe de distinta naturaleza (Tabla 4.5).

Las muestras de suelo se contaminaron artificialmente (*spiking*) con el patrón mezcla de 17 plaguicidas, en la dilución apropiada, hasta alcanzar una concentración de 10 ng g⁻¹ de cada contaminante, en consonancia con los niveles de referencia para OCPs en suelos establecidos en el RD 9/2005 para la protección de la salud humana. A estos niveles de concentración se considera que los OCPs interaccionarán con los componentes del suelo a través del mecanismo más favorable, y factible, para cada compuesto, sin que la interacción se vea limitada por la saturación de los lugares de adsorción, o influida por el aumento del carácter hidrofóbico de la superficie de adsorción, que se puede producir cuando las concentraciones de contaminantes orgánicos son elevadas (Contreras *et al.*, 2003).

El procedimiento de *spiking* se realizó de la siguiente manera: en seis placas Petri de vidrio se introdujeron 20 gramos de cada una de las seis muestras de suelo, a las que se le añadieron 2 ml de una disolución 1:10 del patrón mezcla de plaguicidas, más una cantidad adicional de acetona para favorecer la mezcla. Se dejó evaporar el disolvente. A continuación, se añadió a cada placa una cantidad apropiada de agua destilada, hasta alcanzar aproximadamente su capacidad de campo, para reproducir condiciones ambientales naturales. Se dejó secar a temperatura ambiente durante 1 día. El contenido de cada una de las seis placas se transfirió a seis frascos de vidrio, se taparon, y se almacenaron en frigorífico a 4°C durante 14 días, tiempo considerado suficiente para la interacción entre los plaguicidas y la matriz (García *et al.*, 2010).

Tabla 4.5. Propiedades generales de las muestras de suelo utilizadas para el ensayo de extractabilidad de plaguicidas

	A _{Pont}	B _{Pont}	A _{ACB}	B _{ACB}	A _{And}	B _{Ferr}
pH _{agua}	4,9	5,1	4,5	4,4	4,6	5,16
pH _{KCl}	3,8	4,0	3,1	3,5	4,35	4,11
C _{org} (g kg ⁻¹)	42,6	3,3	33,6	28,3	91,6	3,9
C:N	14,7	2,9	17,9	17,3	13,7	10,8
CIC _e ^a (cmol ⁺ kg ⁻¹)	2,0	1,2	3,8	23,1	1,5	3,2
%Arcilla	4,1	2,2	6,7	32,0	7,5	31,1
Fe _p ^b (g kg ⁻¹)	0,41	0,03	0,37	10,28	5,80	0,80
Fe _o ^c (g kg ⁻¹)	1,30	0,13	0,30	16,10	7,00	1,80
Fe _d ^d (g kg ⁻¹)	1,91	0,54	0,90	16,60	54,90	111,00
Al _p ^e (g kg ⁻¹)	0,16	0,09	0,58	5,20	11,90	1,40
Al _o ^f (g kg ⁻¹)	0,30	0,14	0,30	5,60	24,0	2,50

^a CIC_e: Capacidad de intercambio catiónico efectiva. Determinada por desplazamiento con NH₄Cl 1M (no tamponado). ^b Hierro extraído con pirofosfato sódico. ^c Hierro extraído con oxalato amónico. ^d Hierro extraído con ditionito-citrato. ^e Aluminio extraído con pirofosfato sódico. ^f Aluminio extraído con oxalato amónico.

4.2.2.3 Elección del disolvente de extracción

Estudios recientes sobre la selección de disolventes apropiados para la extracción de plaguicidas organoclorados en suelos indican que se podría predecir la eficacia de la extracción a partir del conocimiento de los parámetros de solubilidad de Hildebrand/Hansen de los compuestos y extractantes (Fitzpatrick y Dean, 2002; Lang *et al.*, 2005; Villa *et al.*, 2011). Valores próximos entre solutos y solventes, indican la posibilidad de una buena mezcla entre ellos y, por extensión, una buena eficacia de la extracción (Villa *et al.*, 2011).

Teniendo en cuenta el objetivo formulado en este trabajo, se buscó un extractante que actuase, fundamentalmente, a través de un efecto de solubilidad para remover los plaguicidas del suelo.

Basándonos en las teorías de solubilidad de Hildebrand/Hansen se eligió como extractante único al hexano, que tiene un comportamiento comparable a otros extractantes, y mezclas, con recuperaciones entre el 62% y el 98% para distintos OCPs en suelos (Lang *et al.*, 2005; Villa *et al.*, 2011). Además, presenta una única componente responsable de su capacidad solvente, el parámetro dependiente de las fuerzas de dispersión de London (Figura 4.2). Esta última cualidad conviene al objetivo propuesto en este trabajo, ya que el efecto del extractante se produce por un único tipo de interacción con los plaguicidas, y también con la matriz. Así se reducen los efectos debidos a fuerzas polares y de enlace de hidrógeno que otros solventes y mezclas aportarían al proceso de extracción.

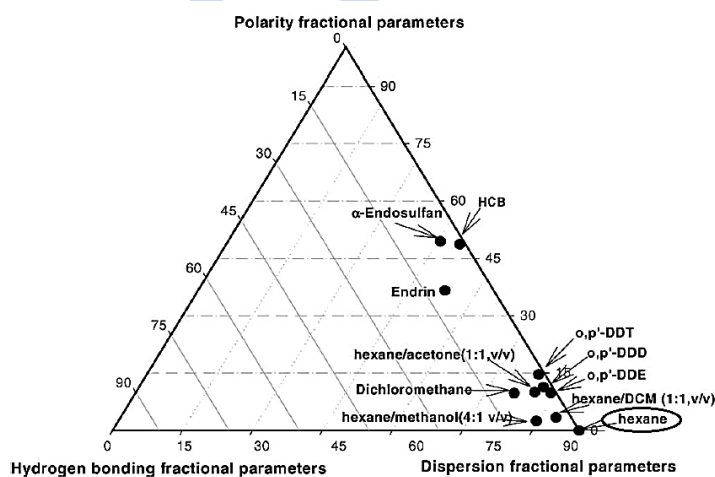


Figura 4.2. Representación triangular de los parámetros de solubilidad de Hildebrand/Hansen para solventes, mezclas, y compuestos aislados (extraído de Lang *et al.*, 2005).

Por otro lado, algunos autores han indicado que la extracción con hexano de compuestos orgánicos hidrofóbicos del suelo, como los DDTs y análogos o los PAHs, puede representar la fracción biodisponible para determinadas especies vegetales (Tao *et al.*, 2004; Tao *et al.*, 2006; Fang *et al.*, 2010). También se advierte que estos resultados no deben ser extrapolados sin más a otros contextos, ya que la biodisponibilidad de los contaminantes es siempre específica tanto de la

especie química como de la biológica, y también dependiente de la matriz del suelo.

4.2.2.4 Procedimiento de extracción y concentración de los extractos

Para la extracción de OCPs de las muestras de suelo contaminadas artificialmente, se eligió la técnica de extracción ASE (siglas en inglés de *Accelerated Solvent Extraction*), con la que se reduce el tiempo de preparación de la muestra y la cantidad de extractante requerida, se mantienen unas condiciones de extracción relativamente constantes y, además, el proceso de extracción es totalmente automático y programable (Tao *et al.*, 2006). Se utilizó un extractor con fluidos a presión ASE® 200 (Dionex Corporation, California).

Se introdujeron 5 g de cada suelo contaminado con OCPs en las celdas de acero inoxidable de 11 ml de capacidad, mezclando con 1,25 g de tierra de diatomeas (utilizada como agente secante) y arena hasta completar el volumen de la celda (3-4 g). Durante la extracción, las celdas se llenan con el disolvente y se mantienen a alta presión y temperatura (en ciclo estático), con el fin de extraer la máxima cantidad de analitos presentes en las muestras. Después del ciclo estático, el disolvente se purga con un flujo de N₂ y el extracto final se recoge en viales. Los extractos obtenidos se evaporaron hasta un volumen muy bajo en un evaporador de N₂ con baño de agua TurboVap®LV (Caliper Life Sciences Inc., Massachusetts) y, a continuación, se enrasaron con hexano en matraces de 5 ml. Las extracciones se realizaron por triplicado. En la Tabla 4.6 se recogen los parámetros de extracción.

Tabla 4.6. Parámetros de la extracción con fluidos presurizados.

Temperatura	100 °C
Presión	2000 psi
Tiempo de precalentamiento	5 minutos
Tiempo estático	5 minutos
Ciclos de extracción	1
Disolvente	Hexano
Volumen de enjuagado	60% del volumen de la celda
Purga de nitrógeno	1 minuto a 150 psi

4.2.2.5 Detección de los plaguicidas organoclorados

Para la determinación de los plaguicidas se empleó la cromatografía de gases (GC) seguida de la detección por espectrometría de masas, por ser las técnicas recomendadas por la EPA en sus Método 8000 D (USEPA, 2007b) y 8270 D (USEPA, 2007c) para la separación y determinación de plaguicidas organoclorados, respectivamente.

El análisis de los extractos se realizó en un cromatógrafo de gases modelo 450-GC (Agilent Technologies, California), acoplado a un espectrómetro de masas de trampa iónica, modelo 220-MS (Agilent Technologies), operando en modo MS/MS para la identificación y cuantificación de los analitos. El modo de ionización que emplea este espectrómetro de masas es el de impacto electrónico.

El equipo dispone de un muestreador automático (*Combi PAL*, Agilent Technologies), de 98 posiciones. El proceso se controla mediante el software *MS Workstation* (Versión 6.9.3, de Varian Inc., California).

La inyección de las muestras en el equipo se realizó mediante un inyector split/splitless en modo de temperatura programada (*PTV*, siglas en inglés de *Programmed Temperature Vaporizer*), en las condiciones que muestra la Tabla 4.7. Se inyectaron 9 μL de los extractos concentrados.

Tabla 4.7. Condiciones de inyección seleccionadas.

Temperatura inicial del inyector	70 °C
Flujo de split	20 mL min ⁻¹
Tiempo de comienzo del splitless	0,5 min
Tiempo de splitless	3 min
Rampa de temperatura del inyector	200 °C min ⁻¹
Temperatura final del inyector	325 °C

La columna cromatográfica utilizada fue una *FactorFour V5-ms EZ-Guard colum* (Varian, Inc.) de dimensiones 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . El gas portador

utilizado fue helio, con un flujo constante de 1 mL min^{-1} , y la temperatura de la columna siguió las siguientes variaciones: $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (durante 3,5 min), $11 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $180 \text{ }^\circ\text{C}$, $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $320 \text{ }^\circ\text{C}$ (mantenidos durante 1 min). El gas portador empleado fue He a un flujo constante de 1 mL min^{-1} . La temperatura de la línea de transferencia (punto de unión entre la columna y el detector) se fijó en $290 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la temperatura de la trampa iónica se mantuvo en $220 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para la cuantificación de los plaguicidas se emplearon patrones externos de calibración, preparados con hexano a partir del patrón mezcla de plaguicidas de 1 mg L^{-1} . Las rectas de calibrado se realizaron con patrones desde 1 ng mL^{-1} hasta 25 ng mL^{-1} ($1, 5, 10$ y 25 ng mL^{-1})¹. Las linealidades en el rango de calibración fueron satisfactorias, con $R^2 > 0,98$ para todos los plaguicidas organoclorados analizados. El análisis de cada muestra se realizó por triplicado.

4.2.3 Análisis estadístico

En análisis estadístico se llevó a cabo mediante el software *XLSTAT-Base*, Versión 2016.07 (de Addinsoft, New York), integrado en MS Excel®.

Con el objetivo de sintetizar la información sobre las distintas propiedades de los OCPs, se realizaron análisis de componentes principales (ACP), basados en la matriz de correlaciones de Pearson ($\alpha=0,05$), a cada grupo de propiedades. A su vez, también se realizaron análisis de correlación (Pearson, $\alpha=0,05$ y $\alpha=0,1$) entre los diferentes grupos.

Los resultados del ensayo de extractabilidad se sometieron a un análisis de la varianza (ANOVA). El análisis ANOVA se diseñó para dos factores, réplicas y muestras de suelo, evaluando, por un lado, la variabilidad de la recuperación de cada OCP entre las distintas réplicas y, por otro, la variabilidad de la recuperación de cada OCP entre los distintos suelos. Para obtener una información más detallada de

¹ Si la recuperación de los analitos fuera del 100%, se obtendría un extracto con una concentración de 10 ng mL^{-1} de cada OCP.

la diferencia entre las correspondientes medias, se utilizó el método de comparaciones múltiples de Tuckey o método HSD (*Honestly Significant Difference*), para un intervalo de confianza del 95%.

Se realizaron análisis de correlación lineal (Pearson, $\alpha=0,05$ y $\alpha=0,1$), de la extractabilidad con las propiedades físico-químicas de los suelos, por un lado, y con las propiedades (físico-químicas, descriptores moleculares y parámetros de solubilidad de Hildebrand/Hansen) de los OCPs, por otro.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Revisión de las propiedades físico-químicas y moleculares de los OCPs

Las propiedades físico-químicas de los plaguicidas estudiados difieren en un rango muy amplio: dos órdenes de magnitud para la solubilidad y hasta tres en el caso de la presión de vapor, la constante de Henry o el coeficiente de reparto octanol-agua (Tabla 4.2). Por tanto, es de esperar un comportamiento diferencial en el medio según la sustancia, o sustancias, de que se trate.

La solubilidad en agua (S_{agua}) y el coeficiente de reparto octanol-agua ($\log K_{\text{ow}}$) son indicativas de la hidrofilia y la de la hidrofobia del compuesto, respectivamente. La elevada correlación encontrada entre ambas propiedades ($r=-,840$; $\alpha<0,05$) es coherente con su significado físico-químico (Tabla 4.8). En general, un aumento del peso molecular (PM) de sustancias orgánicas conduce a una menor solubilidad en agua (González *et al.*, 2011), lo que se refleja en la correlación obtenida entre ambos parámetros ($r=-0,558$; $\alpha<0,05$). Se encuentran también altas correlaciones entre la solubilidad en agua y la presión de vapor (P) ($r=0,692$; $\alpha<0,05$), y la relación atómica H/C ($r=0,721$; $\alpha <0,05$).

Tabla 4.8. Matriz de correlaciones de Pearson entre propiedades físico-químicas seleccionadas de los 17 plaguicidas (n=17).

	PM (g·mol ⁻¹)	S _{agua} (mg·L ⁻¹)	logK _{ow}	P (Pa)	H/C
PM (g·mol ⁻¹)	1	-0,558**	0,385	-0,420	-0,234
S _{agua} (mg·L ⁻¹)	-0,558**	1	-0,840**	0,692**	0,721**
logK _{ow}	0,385	-0,840**	1	-0,479	-0,585**
P (Pa)	-0,420	0,692**	-0,479	1	0,439
H/C	-0,234	0,721**	-0,585**	0,439	1

*Los valores en negrita son significativos para un $\alpha=0,05$ (**)*

Para agrupar los OCPs estudiados según la similitud entre sus propiedades físico-químicas, se realizó un análisis de componentes principales (ACP). Para dicho análisis se optó por escoger la presión de vapor (P) y prescindir de la constante de Henry (H), por ser dos variables dependientes. Por otro lado, se incluyó en el ACP la relación atómica H/C, pues mostró correlaciones significativas con las propiedades físico-químicas (Tabla 4.8).

Los dos primeros factores que resultan del ACP representan el 80% de la variabilidad total de los datos, por lo que se puede concluir que el análisis ofrece una adecuada interpretación de toda la información (Figura 4.3a). El primer factor correlaciona fuertemente con S_{agua} y con logK_{ow}, en forma positiva y negativa respectivamente, mientras que el segundo factor se ve influenciado por el PM (Figura 4.3b y c). El resultado final del ACP muestra un mapa bidimensional en el que los compuestos son representados según las puntuaciones factoriales obtenidas para cada factor, con el que se pretende establecer cierta agrupación de los plaguicidas según la similitud de sus propiedades (Figura 4.4).

En líneas generales pueden diferenciarse tres marcadas disposiciones en el gráfico: (1) el grupo de los “lindanos” (α , β , γ -HCH), (2) el del HCB, y (3) el del resto de plaguicidas, de los que se esperan tendencias de comportamiento ambiental muy diferentes. Del primer grupo se podría apartar el α -HCH, por su elevada solubilidad en agua, y del grupo más numeroso cabría establecer 3 subgrupos, según su posición entre los ejes, cuya validez deberá ser comprobada en ensayos de comportamiento real.

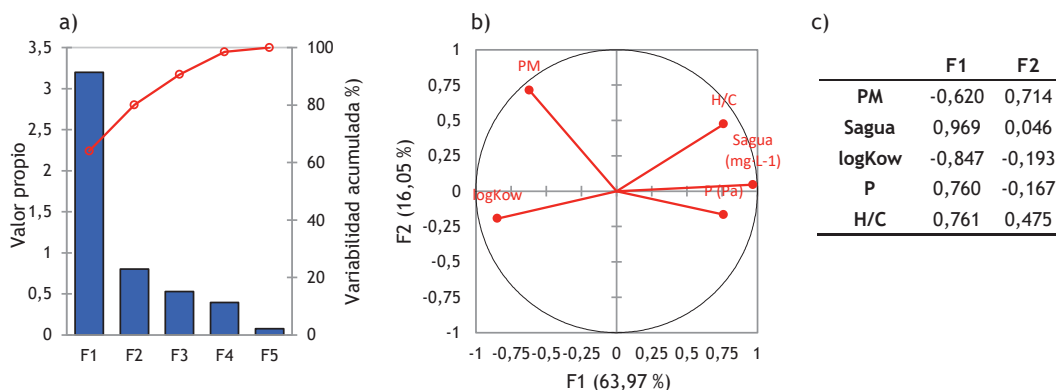


Figura 4.3. Análisis de componentes principales: a) Gráfico de sedimentación de las componentes o factores; b) Círculo de correlaciones entre variables y factores; y c) correlaciones entre variables y factores.

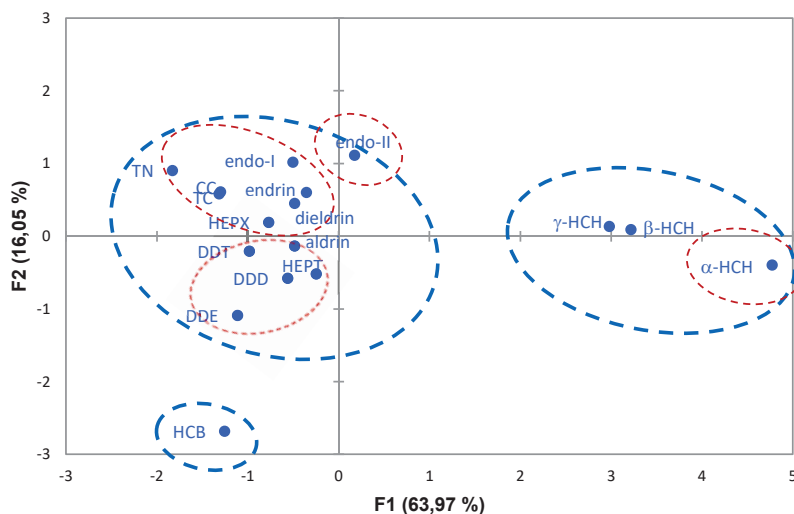


Figura 4.4. Gráfico de componentes principales aplicado a las propiedades físico-químicas seleccionadas de los plaguicidas estudiados.

Por otra parte, a pesar de que estos plaguicidas son considerados sustancias apolares, si se observan algunas propiedades moleculares (descriptores), de tipo eléctrico y mecánico-cuánticas, esta definición genérica debiera ser tomada con

matices. La diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazados que componen las moléculas origina una distribución de cargas, que da lugar a la formación de un dipolo. La magnitud de ese dipolo viene definida por lo que se conoce como momento dipolar, cuyo vector se orienta en dirección al átomo más electronegativo del enlace. El momento dipolar total de una molécula (μ) tiene en cuenta la estructura y disposición de los átomos, por tanto, la suma vectorial de todos los momentos dipolares puede neutralizarse y resultar un momento dipolar total igual a cero, que es lo que ocurre con las sustancias apolares como el benceno, el ciclohexano o el sulfuro de carbono (Casabó, 1996).

Del grupo de los 8 OCPs para los que se dispone de datos de descriptores moleculares (Tabla 4.3), α -HCH y γ -HCH son los plaguicidas más apolares debido a sus reducidos valores de momento dipolar total. Esta propiedad molecular no determina la polaridad frente a un disolvente (definida por una propiedad macroscópica, la constante dieléctrica) sino que refleja la magnitud de las fuerzas intermoleculares entre los dipolos generados en el seno de la propia sustancia. Esto quiere decir que, cuanto mayor sea el momento dipolar de una molécula mayores serán las fuerzas que las mantienen unidas (fuerzas dipolo-dipolo), y viceversa, lo que repercutirá en las propiedades físico-químicas, por ejemplo, incrementando los calores de vaporización debido a la intensidad de las fuerzas de unión entre las moléculas (Todeschini y Consonni, 2008). El endosulfan-alfa (endo-I), con 3 átomos de oxígeno en su molécula, es el plaguicida con mayor momento dipolar total de este grupo de OCP. La relación Oxígeno:Carbono en la molécula (O/C) parece influir en el valor de μ , pues se encuentra una correlación significativa ($r=0,723$; $\alpha<0,05$) entre dichos parámetros (Tabla 4.9). Sin embargo, la gran diferencia entre los valores de μ para los isómeros endo-I y endo-II (10,420 y 4,131 respectivamente), indica que la disposición final de todos los átomos en la molécula es determinante.

Dentro de las fuerzas intermoleculares, que confieren cohesión entre las propias moléculas de las sustancias, están las de Van der Waals, cuyo descriptor V_{vdW} , es una representación abstracta del volumen (en Amstroms³) de la fusión de las *esferas*

de Van der Waals de los átomos constituyentes (Ulmschneider y Pénigaul, 1999), lo cual tiene implicaciones en la solubilidad de las sustancias (Adams *et al.*, 1994). La fuerte correlación obtenida entre V_{vdw} y la solubilidad en agua de estos plaguicidas ($r=-0,932$; $\alpha<0,05$) confirma la conexión entre ambas propiedades (Tabla 4.9). Por otro lado, un aumento en las proporciones de hidrógeno y cloro molecular, respecto del carbono, parece indicar una disminución de las fuerzas de cohesión de Van der Waals, como así lo muestran las correlaciones entre V_{vdw} y las relaciones atómicas H/C ($r=-0,997$; $\alpha<0,05$) y Cl/C ($r=-0,717$; $\alpha<0,05$) de estos plaguicidas (Tabla 4.9).

Los valores de la electronegatividad de Mulliken (ME), entendida como la tendencia de un átomo a competir por los electrones de un átomo vecino, son similares para este grupo de 8 OCPs, si bien α -HCH y γ -HCH tienen los valores más altos. Lo mismo ocurre con el descriptor q_H^+ , para el que α -HCH y γ -HCH presentan la mayor carga positiva neta situada sobre un hidrógeno. Estas dos propiedades pueden guardar relación con la mayor solubilidad en agua de estos dos compuestos, debido a la fuerte electronegatividad de los enlaces H-O del agua y a la posible formación de puentes de hidrógeno entre el agua y las sustancias con mayor distribución de carga. Las correlaciones obtenidas entre la solubilidad en agua de estos OCPs y los descriptores ME ($r=0,804$, $\alpha<0,05$) y q_H^+ ($r=0,683$, $\alpha<0,1$) (Tabla 4.9) son coherentes con esta hipótesis. Así mismo, el incremento de la relación atómica H/C parece influir sobre ambos descriptores (Tabla 4.9), aumentando su valor y, por extensión, influyendo en la solubilidad de dichos compuestos, en línea con la correlación observada anteriormente entre H/C y la solubilidad en agua (Tabla 4.8).

Para el descriptor CCR (repulsión *core-core*), α -HCH y γ -HCH son los OCPs que muestran los valores más bajos de este grupo. Este descriptor también ejerce su influencia sobre la solubilidad en agua de estos OCPs, encontrándose correlaciones significativas y negativas entre ambos parámetros ($r=-0,777$; $\alpha<0,05$) (Tabla 4.9). Por su parte, las correlaciones entre CCR y las relaciones atómicas H/C ($r=-0,820$; $\alpha<0,05$) y O/C ($r=0,656$; $\alpha<0,1$) parecen coherentes con los resultados anteriores.

La magnitud de los descriptores q^+ , q^- y q_{Cl^-} también difiere entre los distintos OCPs, siendo los isómeros de endosulfan (I y II) los que presentan los valores extremos para dichas propiedades (máximos para q^+ y q^- y mínimos para q_{Cl^-}). Si bien no se observó ninguna correlación entre estos descriptores y la solubilidad en agua de dichos plaguicidas (Tabla 4.9), las fuertes correlaciones obtenidas entre la relación atómica O/C y q^+ ($r=0,978$; $\alpha<0,05$) y con q^- ($r=0,947$; $\alpha<0,05$) parecen indicar que la presencia de oxígeno es determinante en la distribución de carga de las moléculas.

Tabla 4.9. Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre los descriptores moleculares con la solubilidad en agua y con las relaciones atómicas de los plaguicidas (n=8).

	S_{agua} (mg L ⁻¹)	H/C	Cl/C	O/C
μ (Deb)	-0,617	-0,602	-0,308	0,723**
ME (eV)	0,804**	0,821**	0,757**	-0,568
V_{vdw} (Å ³)	-0,932**	-0,997**	-0,717**	0,309
q^+ (C)	-0,101	-0,222	-0,147	0,978**
q_H^+ (C)	0,683*	0,623*	0,524	-0,459
q^- (C)	-0,386	-0,494	-0,321	0,947**
q_{Cl^-} (C)	-0,045	0,021	0,439	-0,813**
CCR (eV)	-0,777**	-0,820**	-0,501	0,656*

Los valores en negrita son significativos para un $\alpha=0,1$ (*) y para un $\alpha=0,05$ (**)

El análisis ACP sobre los descriptores moleculares de este grupo de OCPs, incluyendo las relaciones atómicas H/C y O/C que mostraron la mayor influencia sobre los mismos, devuelve un gráfico bi-plot donde se agrupan los compuestos en cuatro grupos diferenciados: (1) α -HCH y γ -HCH; (2) DDT, CC y TC; (3) dieldrin; y (4) endo-I y endo-II; así como también las variables que gobiernan el establecimiento de cada grupo (Figura 4.5). Los dos factores del ACP explican más del 87% de la variabilidad de los valores de estas propiedades.

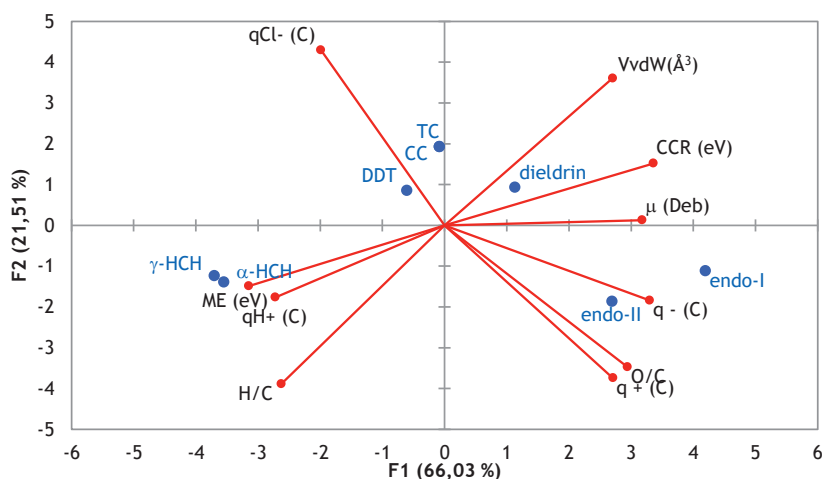


Figura 4.5. Gráfico bi-plot de componentes principales aplicado a los descriptores moleculares, y relaciones atómicas H/C y O/C, de los OCPs seleccionados.

En cuanto a la evaluación de los parámetros de solubilidad de Hildebrand/Hansen, para los 10 OCPs con valores disponibles, el endrin y el dieldrin, seguidos del endo-II, son los compuestos que cuentan con una mayor contribución de las fuerzas por enlace de hidrógeno (F_h) sobre su parámetro global de solubilidad (Tabla 4.4). Estos OCPs, junto con el endo-I, son los que, de este grupo, contienen al oxígeno en su estructura (muy electronegativo), átomo al que se le puede atribuir la facilidad para formar enlaces de hidrógeno. Sin embargo, no se observa ninguna correlación entre F_h y la relación atómica O/C (Tabla 4.10); ni tampoco con cualquier otra relación atómica.

Por su parte, el DDT y sus metabolitos (DDD y DDE) presentan los valores más altos de este grupo para las fuerzas de dispersión, y los más bajos referidos a las fuerzas polares, lo que podría deberse a su estructura aromática. Sin embargo, para el hexaclorobenceno (HCB), cuya molécula está formada por un único anillo aromático, no se obtienen los mismos niveles de contribución de los parámetros fraccionales. Para los parámetros F_d y F_p se han obtenido correlaciones significativas con las relaciones atómicas C/PM y Cl/C (Tabla 4.10), pero en sentidos opuestos.

Este resultado parece coherente con el hecho de que las fuerzas de dispersión de London solo operan en el caso de moléculas apolares (Caselles *et al.*, 2015).

Tabla 4.10. Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre los parámetros fraccionales de Hansen con las relaciones atómicas de los plaguicidas (n=10).

	C/PM	H/C	Cl/C	O/C
Fd	0,935**	0,068	-0,803**	-0,426
Fp	-0,969**	-0,157	0,872**	0,406
Fh	-0,389	0,327	0,121	0,442

Los valores en negrita son significativos para un $\alpha=0,05$ (**)

En la Figura 4.6 se representa el resultado del análisis de componentes principales realizado para agrupar los 10 OCPs según la similitud entre sus parámetros de solubilidad de Hildebrand/Hansen. Se añaden al análisis las relaciones atómicas indicadas en la Tabla 4.10. Los dos factores principales pueden explicar más del 80% de la variabilidad de la información analizada. Dos grupos se separan claramente del resto de OCPs: DDT, DDE y DDD por un lado, y HCB por otro. Los demás compuestos forman un grupo más disperso, del que se podrían aislar, por un lado, el endrin y dieldrin, y por otro, el HEP. El gráfico bi-plot resultante muestra también las variables que más contribuyen al establecimiento de dichos grupos.

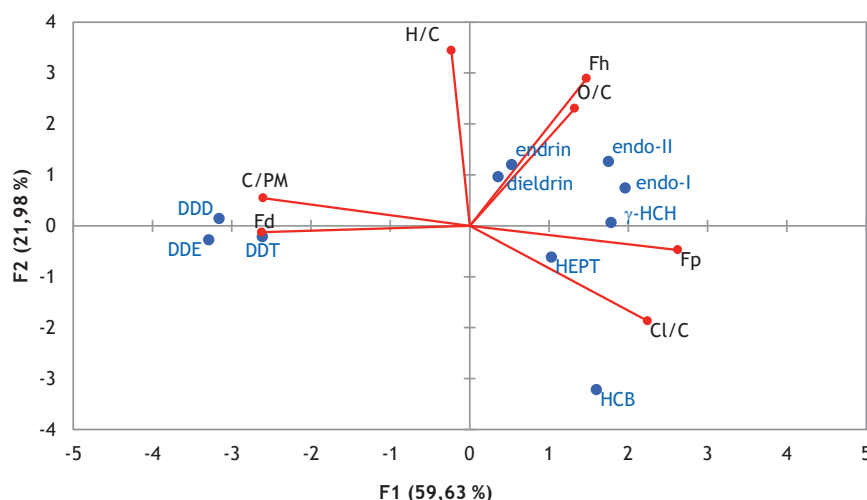


Figura 4.6. Gráfico bi-plot de componentes principales aplicado a los parámetros fraccionales de Hansen, y relaciones atómicas C/PM, Cl/C, H/C y O/C, de los OCPs seleccionados.

4.3.2 Extractabilidad de los OCPs en los distintos suelos

4.3.2.1 Recuperaciones analíticas de los OCPs en los suelos

En la Figura 4.7 se representa la recuperación analítica de cada OCP (cantidad extraída con hexano sobre el contenido total, en porcentaje), promediado para todos los suelos. Estos resultados ofrecen una visión general del comportamiento de cada compuesto frente a la metodología de extracción empleada. Desde un punto de vista analítico, indicaría la validez del método para la determinación de OCPs en un conjunto heterogéneo de suelos.

El análisis de varianza (ANOVA) de las recuperaciones obtenidas en las réplicas de extracción realizadas (R1, R2 y R3), considerando todos los suelos en cada réplica, muestra que no hay diferencias significativas entre ellas, con un nivel de significación $F > 0,05$ (Figura 4.7). Los valores medios de recuperación de cada compuesto han sido:

- >110%: α -HCH y DDT
- 93% a 103%: DDE, TC (clordano-trans), TN (nonacloro-trans), CC (clordano-cis) y γ -HCH.
- 70% a 87%: DDD, HCB (hexaclorobenceno), HEPX (heptacloro epóxido B), dieldrin, β -HCH, HEPT (heptacloro) y aldrin.
- 56% a 67%: endo-II (beta-endosulfan) y endo-I (alfa-endosulfan).
- 38% a 48%: endrin.

Las recuperaciones obtenidas están dentro de los rangos indicados en el método 8081B de la EPA (USEPA, 2007d), para la extracción de distintos OCPs con fluidos a presión, y al mismo nivel de contaminación que el empleado en este trabajo. Con porcentajes de recuperación por encima del 70%, para 14 de los 17 OCPs seleccionados, el método es comparable con otros trabajos de determinación de OCPs en suelos, contaminados con concentraciones similares y que emplearon distintos extractantes y técnicas de extracción (Harner *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2007b; Min *et al.*, 2015). Las bajas recuperaciones obtenidas para

endo-I, endo-II y endrin, indican que el método de extracción empleado en este trabajo no es demasiado eficiente para estos tres OCPs.

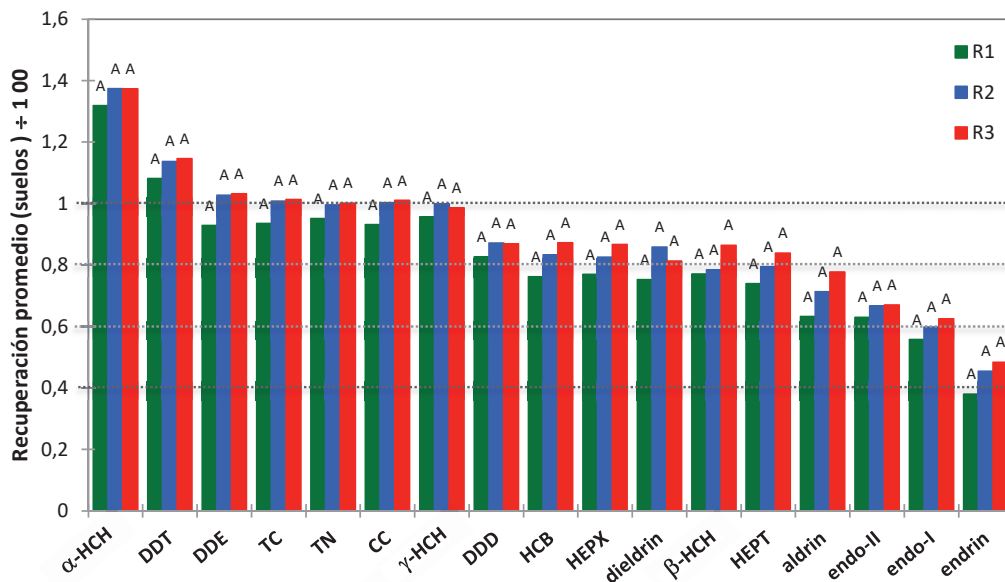


Figura 4.7. Recuperaciones medias de todos los suelos (n=6) en cada una de las réplicas extraídas. (La letra A indica que las réplicas pertenecen a un mismo grupo según la prueba estadística de Tuckey, sin diferencias significativas entre ellas).

En la Figura 4.8 y en la Tabla 4.11 se presentan los valores medios de las recuperaciones de los OCPs, en cada tipo de suelo utilizado para el ensayo de extractabilidad. El análisis de varianza (ANOVA) muestra diferencias significativas entre las recuperaciones, según el tipo de suelo, para 11 de los 17 OCPs analizados. Para un grupo reducido de OCPs (DDE, TC, TN, CC y HEPX) los resultados de las recuperaciones en los distintos suelos son similares (sin diferencias significativas).

En términos generales, resultaron mayores recuperaciones en las muestras de los horizontes A que en las de los horizontes B y, para la mayoría de los OCPs, las recuperaciones más bajas se obtuvieron en B_{Pont} .

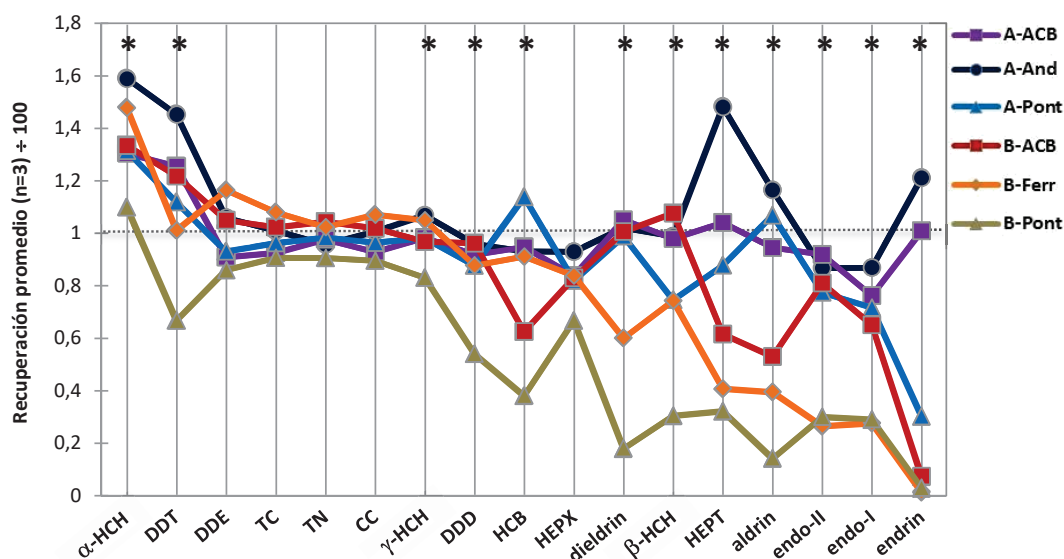


Figura 4.8. Valores medios de recuperación de cada OCP en cada suelo (n=3). El asterisco (*) indica diferencias significativas de recuperación entre suelos según la prueba de Tuckey.

Tabla 4.11. Valores medios de recuperación de cada OCP en cada suelo (n=3). Distintas letras, en la misma fila, indican diferencias significativas según la prueba de Tuckey.

	A-ACB	A-And	A-Pont	B-ACB	B-Ferr	B-Pont
α-HCH	1,306 bc	1,592 a	1,316 bc	1,336 bc	1,481 ab	1,100 c
DDT	1,256 ab	1,455 a	1,119 bc	1,219 bc	1,012 c	0,667 d
DDE	0,909 a	1,060 a	0,931 a	1,050 a	1,165 a	0,860 a
TC	0,925 a	1,010 a	0,963 a	1,024 a	1,081 a	0,906 a
TN	0,977 a	0,957 a	0,984 a	1,045 a	1,024 a	0,906 a
CC	0,928 a	1,007 a	0,965 a	1,019 a	1,072 a	0,896 a
γ-HCH	0,983 a	1,069 a	0,982 a	0,968 ab	1,050 a	0,831 b
DDD	0,918 a	0,960 a	0,877 a	0,962 a	0,877 a	0,539 b
HCB	0,948 ab	0,931 ab	1,139 a	0,624 b	0,912 ab	0,379 b
HEPX	0,838 a	0,930 a	0,819 a	0,830 a	0,838 a	0,667 a
dieldrin	1,051 a	1,021 a	0,989 a	1,007 a	0,600 b	0,178 c
β-HCH	0,980 a	0,989 a	0,746 ab	1,077 a	0,743 ab	0,303 c
HEPT	1,041 b	1,484 a	0,878 bc	0,615 cd	0,406 d	0,320 d
aldrin	0,946 abc	1,166 a	1,069 ab	0,529 bcd	0,394 cd	0,140 d
endo-II	0,919 a	0,868 a	0,774 a	0,809 a	0,264 b	0,298 b
endo-I	0,762 a	0,869 a	0,716 a	0,650 a	0,275 b	0,289 b
endrin	1,009 a	1,212 a	0,301 b	0,071 b	0,012 b	0,026 b

Dejando a un lado la acción del extractante, que en este trabajo se reduce a un efecto principalmente de solubilidad (tanto para los OCPs como para los componentes de la matriz), y con el objetivo de encontrar alguna relación global entre las variables, se realizaron análisis de correlación de la extractabilidad con las propiedades físico-químicas de los suelos, por un lado, y con las propiedades físico-químicas, descriptores moleculares y parámetros de Hildebrand/Hansen de los compuestos, por otra.

4.3.2.2 Relación entre extractabilidad y propiedades de los suelos

En la tabla 4.12 se presenta la matriz de correlación entre extractabilidad y propiedades de los suelos. De los resultados obtenidos se puede destacar que ninguna propiedad del suelo, por sí sola, puede explicar las distintas recuperaciones obtenidas para los OCPs en todos los suelos.

Tabla 4.12. Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre las recuperaciones obtenidas para cada OCPs y las propiedades de los suelos (n=6).

Variables	pH _{agua}	pH _{KCl}	Corg (g kg ⁻¹)	C:N	CICe (cmol ⁺ kg ⁻¹)	%Arcilla	Fe _d (g kg ⁻¹)	Al _p (g kg ⁻¹)	Al _o (g kg ⁻¹)
α-HCH	-0,235	0,427	0,640	-0,448	-0,034	0,348	0,707	0,724	0,744*
DDT	-0,768*	-0,101	0,825**	0,832**	0,208	0,115	0,127	0,700	0,663
DDE	0,026	0,415	0,103	0,236	0,260	0,802**	0,897**	0,451	0,411
TC	0,050	0,401	0,057	0,242	0,313	0,829**	0,858**	0,388	0,338
TN	-0,349	-0,276	-0,087	0,668	0,681	0,860**	0,387	0,067	-0,068
CC	-0,004	0,357	0,101	0,316	0,320	0,818**	0,836**	0,396	0,344
γ-HCH	-0,268	0,231	0,563	0,598	-0,026	0,368	0,660	0,549	0,565
DDD	-0,678	-0,201	0,564	0,913**	0,381	0,425	0,275	0,494	0,422
HCB	-0,161	-0,051	0,474	0,621	-0,304	-0,084	0,218	0,075	0,142
HEPX	-0,535	0,112	0,752*	0,729	0,088	0,248	0,428	0,692	0,683
dieldrin	-0,812**	-0,380	0,669	0,961**	0,320	0,103	-0,102	0,415	0,351
β-HCH	-0,844**	-0,341	0,562	0,932**	0,521	0,405	0,113	0,538	0,434
HEPT	-0,607	0,049	0,955**	0,558	-0,198	-0,379	-0,075	0,680	0,725
aldrin	-0,548	-0,079	0,856**	0,683	-0,198	-0,358	-0,130	0,441	0,486
endo-II	-0,907**	-0,461	0,732*	0,833**	0,273	-0,207	-0,445	0,425	0,367
endo-I	-0,820**	-0,251	0,868**	0,755*	0,114	-0,292	-0,342	0,548	0,527
endrin	-0,548	-0,056	0,811*	0,434	-0,316	-0,461	-0,094	0,565	0,628

Los valores en negrita son significativos para un $\alpha=0,1$ (*) y para un $\alpha=0,05$ (**)

El pH del suelo parece tener influencia en la recuperación de algunos compuestos. Así, parece que el menor pH del suelo favorece la extractabilidad de dieldrin, β -HCH, endo-II, endo I ($r = \{-0,812, -0,844, -0,907, -0,820\}$, $\alpha < 0,05$) y también del DDT ($r = -0,768$, $\alpha < 0,1$).

Un incremento del contenido de C_{org} en el suelo, y de la relación C:N, también parecen favorecer la extractabilidad de un buen número OCPs, observándose fuertes correlaciones para algunos compuestos concretos como el HEPT ($r = 0,955$, $\alpha < 0,05$; con C_{org}), el DDD ($r = 0,913$, $\alpha < 0,05$; con C:N), el dieldrin ($r = 0,961$, $\alpha < 0,05$; con C:N) o el β -HCH ($r = 0,932$, $\alpha < 0,05$; con C:N). Por su parte, un aumento del contenido de arcilla contribuiría a la mayor extractabilidad de los clordanos (TC, TN, CC) y el DDE, al igual que el incremento del hierro libre en el suelo (Fe_d) (salvo para el TN).

Para el resto de propiedades del suelo no se encuentran relaciones relevantes con las recuperaciones de los OCPs.

4.3.2.3 Relación entre extractabilidad y propiedades de los OCPs

En las Tablas 4.13, 4.14 y 4.15 se recogen las matrices de correlación entre las recuperaciones de los OCPs en cada suelo con las propiedades fisico-químicas, moleculares y de solubilidad, respectivamente.

Los resultados muestran que la influencia de las propiedades fisico-químicas de los OCPs sobre la extractabilidad no es demasiado relevante (Tabla 4.13). Se puede destacar, por un lado, la influencia de la relación atómica O/C, que disminuye la extractabilidad en 4 de los 6 suelos analizados, especialmente en B_{FeR} ($r = -0,596$, $\alpha < 0,05$) y, por otro, la presión de vapor de los compuestos, que favorece la extractabilidad en las muestras de todos los horizontes A. Por su parte, la solubilidad en agua de los OCPs parece promover la extractabilidad en las muestras de ambos horizontes del Podzol (A_{ACB} y B_{ACB}).

Tabla 4.13. Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre las recuperaciones obtenidas en cada suelo y las propiedades físico-químicas de los OCPs ($n=17$).

Variables	PM (g mol ⁻¹)	Sagua (mg L ⁻¹)	logK _{ow}	P (Pa)	H (Pa m ³ mol ⁻¹)	C/PM	H/C	Cl/C	O/C
A-ACB	-0,336	0,422*	-0,168	0,587**	-0,045	0,080	0,303	0,065	-0,432*
A-And	-0,266	0,271	-0,062	0,713**	0,060	0,154	0,262	-0,052	-0,417*
A-Pont	-0,316	0,231	0,154	0,434*	0,286	-0,048	-0,066	0,237	-0,434*
B-ACB	-0,210	0,416*	-0,002	0,243	-0,360	0,014	0,362	0,164	-0,295
B-Ferr	-0,371	0,326	0,105	0,298	-0,061	0,006	0,108	0,285	-0,596**
B-Pont	-0,072	0,274	0,116	0,262	-0,222	-0,082	0,156	0,285	-0,402

Los valores en negrita son significativos para un $\alpha=0,1$ (*) y para un $\alpha=0,05$ (**)

En cuanto a los descriptores moleculares, se ha realizado el análisis de correlación solo para los 8 OCPs de los que se dispone del valor de dichos descriptores: DDT, α -HCH, γ -HCH, dieldrin, endo-I, endo-II, CC y TC. A pesar de ello, estos 8 OCPs son compuestos representativos de distintos comportamientos respecto a la extractabilidad. El mayor número de correlaciones se han obtenido para los descriptores q^- (mayor carga neta negativa sobre un átomo de la molécula) y CCR (repulsiones *core-core*), con las recuperaciones en todos los suelos, seguidos de μ (momento dipolar total) y q^+ (mayor carga neta positiva sobre un átomo de la molécula) (Tabla 4.14). Todos estos descriptores tienen que ver con la distribución de carga en la molécula, y la extractabilidad de los OCPs en los suelos se reduce con el incremento de estos valores. Esta relación es coherente con las correlaciones obtenidas para O/C, con dichos descriptores moleculares (Tabla 4.9) y con las recuperaciones en los suelos (Tabla 4.13). Por otro lado, las correlaciones con ME (electronegatividad de Mulliken), q_{Cl}^- (mayor carga neta negativa sobre un átomo de cloro) y q_H^+ (mayor carga neta positiva sobre un átomo de hidrógeno en la molécula), muestran la misma tendencia y favorecen la extractabilidad de los OCPs en los suelos B_{Ferr} y B_{Pont}.

Tabla 4.14. Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre las recuperaciones obtenidas en cada suelo y los descriptores moleculares de los OCPs (n=8).

Variables	μ (Deb)	ME (eV)	q_H^+ (C)	q^+ (C)	V_{vdw} (Å ³)	q^- (C)	q_{Cl}^- (C)	CCR (eV)
A-ACB	-0,764**	0,371	0,548	-0,582	-0,401	-0,706*	0,067	-0,739**
A-And	-0,652*	0,347	0,643*	-0,553	-0,460	-0,756**	0,134	-0,791**
A-Pont	-0,784**	0,535	0,592	-0,759**	-0,510	-0,856**	0,386	-0,809**
B-ACB	-0,797**	0,468	0,589	-0,779**	-0,361	-0,849**	0,419	-0,752**
B-Ferr	-0,721**	0,647*	0,693*	-0,828**	-0,499	-0,939**	0,725**	-0,805**
B-Pont	-0,566	0,624*	0,790**	-0,615*	-0,463	-0,806**	0,735**	-0,735**

Los valores en negrita son significativos para un $\alpha=0,1$ (*) y para un $\alpha=0,05$ (**)

En la Tabla 4.15 se presentan las correlaciones obtenidas para los 10 OCPs de los que se conocen los parámetros fraccionales de Hansen: DDT, DDE, DDD, HCB, γ -HCH, dieldrin, endrin, endo-I, endo-II y HEPT. El signo de las correlaciones sugiere, de forma general, dos tendencias: (1) la disminución de la extractabilidad con el aumento de Fp y Fh, y (2) el aumento de la extractabilidad con el incremento de Fd. Esto resulta coherente con el efecto esperado del extractante elegido (hexano), dominado únicamente por el parámetro fraccional de dispersión ($Fd_{hexano}=100$), si bien, las correlaciones solo llegan a ser significativas en el caso de las fuerzas por enlace de hidrógeno, para los suelos A_{Pont}, B_{Ferr} y B_{Pont}, y con las fuerzas de dispersión, para los suelos B_{ACB}, B_{Ferr} y B_{Pont}.

Tabla 4.15. Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre las recuperaciones obtenidas en cada suelo y los parámetros fraccionales de Hansen de los OCPs (n=10).

Variables	F _d	F _p	F _h
A-ACB	0,265	-0,304	-0,010
A-And	0,167	-0,201	0,002
A-Pont	0,258	-0,152	-0,671**
B-ACB	0,571*	-0,527	-0,549
B-Ferr	0,595*	-0,503	-0,805**
B-Pont	0,569*	-0,486	-0,721**

Los valores en negrita son significativos para un $\alpha=0,1$ (*) y para un $\alpha=0,05$ (**)

4.4 DISCUSIÓN

El grado de similitud entre las características estructurales, físico-químicas y moleculares de los distintos de OCPs debiera conectar con comportamientos ambientales específicos dentro de cada grupo, aunque los resultados variaron según el tipo de propiedad evaluada. A raíz de los resultados obtenidos con los análisis de componentes principales realizados, se podrían esperar comportamientos ambientales similares para los siguientes compuestos: (1) DDT y metabolitos (DDE y DDD); (2) isómeros de endosulfan (endo-I y endo-II); (3) dieldrin y endrin; (4) clordano-cis y -trans (CC y TC); (5) HCB; y quizás (6) α -HCH y γ -HCH; mientras que para el resto de OCPs (β -HCH, aldrin, TN, HEPT y HEPX) se desconocen, o no se encontraron, patrones comunes en cuanto a sus propiedades. Sin embargo, los resultados de recuperación mostraron diferencias de extractabilidad en los distintos suelos y entre los distintos OCPs, que no se ajustan exactamente a las agrupaciones predichas por sus propiedades.

Teniendo en cuenta que la extractabilidad está afectada por las interacciones entre los compuestos y la matriz, y también con el extractante, en una especie de trinomio difícil de disociar, es necesario discutir conjuntamente estos tres factores para comprender el resultado de la extractabilidad en cada situación.

A continuación, se realiza la discusión de la extractabilidad, por grupos de OCPs, según el grado de extractabilidad obtenido y la existencia de diferencias significativas entre suelos (influencia de la matriz).

Las elevadas recuperaciones obtenidas para α -HCH y DDT, muy superiores al 100% (Figura 4.9a), pueden explicarse por un efecto de matriz indicado por Erney *et al.* (1993) y Rouvière *et al.* (2012). El fenómeno se produce por la presencia de compuestos en la matriz que pueden ocupar sitios activos de adsorción en la columna cromatográfica, provocando una mayor transferencia de determinados analitos hacia el detector, y por tanto, una sobreestimación analítica.

Seguidamente, se distingue un grupo de compuestos (DDE, TC, CC, TN y HEPX) que muestran la misma extractabilidad, en torno al 100%, y sin diferencias significativas entre los distintos suelos, aunque se observa una ligera tendencia a una menor recuperación en B_{Pont} (Figura 4.9a). La elevada extractabilidad de este grupo indica una alta afinidad con el extractante, prácticamente independiente del tipo de matriz. Estos plaguicidas son muy hidrofóbicos, en concreto, el DDE es el más hidrofóbico de los 17 OCPs estudiados ($\log K_{\text{ow}}=6,93$) y su posición en el triángulo de solubilidad de Hildebrand/Hansen es muy próximo al hexano (Villa *et al.*, 2011). Loffredo *et al.* (1999) demostraron que CC y TC se adsorbían levemente sobre ácidos húmicos (grupos fluoróforos³), posiblemente a través de mecanismos de tipo físico (hidrofóbicos), lo cual es coherente con la elevada extractabilidad observada en los suelos con materia orgánica en este trabajo. A pesar de no existir diferencias entre suelos, se encuentra una elevada correlación positiva entre la extractabilidad de DDE, TC, CC y TN con la fracción arcilla, lo que indica que los mecanismos de interacción con estas superficies son también accesibles para el hexano, por tanto, de tipo físico (fuerzas de Van der Waals e hidrofóbicas). La presencia de oxígeno en la molécula del HEPX puede inducir otro tipo de interacciones, adicionalmente al reparto hidrofóbico, como por ejemplo, un puente de hidrógeno entre el oxígeno (aceptor de H^+) y superficies donadoras de hidrógeno como los hidroxilos expuestos en la fracción mineral o la materia orgánica del suelo (Zhu *et al.*, 2004; Banasiak *et al.*, 2011). Esta puede ser la causa de la ligera menor extractabilidad del HEPX en este grupo. En resumen, la extractabilidad de estos compuestos está gobernada por la afinidad disolvente-soluto sin influencia del tipo de matriz, con la que interactuarán mayoritariamente a través de interacciones físicas (reparto hidrofóbico y fuerzas de van der Waals).

El γ -HCH y el DDD tienen un comportamiento parecido al grupo anterior, si bien, la extractabilidad en B_{Pont} resulta ser significativamente menor que en el resto de los suelos, llegando a valores medios inferiores a 0,6 (en %) para el DDD (Figura

³ Sustancias orgánicas que re-emiten la energía luminiscente: anillos aromáticos condensados, grupos aceptores de electrones como grupo carbonilo y carboxilo, y otros sistemas de enlace insaturado (Rodríguez *et al.*, 2016).

4.9a). Este resultado indica que, en B_{Pont} se producen interacciones distintas al reparto hidrofóbico (presumibles con el resto de los suelos) que limitan la capacidad extractiva del hexano. En el caso del DDD, su estructura aromática le permitirá establecer interacciones por catión- π o por puente de hidrógeno. Los anillos aromáticos, cuyos electrones deslocalizados generan un potencial negativo en la molécula, pueden formar un enlace con la fracción mineral a través de un catión o de una molécula de agua (Zhu *et al.*, 2004). El catión K^+ (\uparrow carga:tamaño), incluso levemente hidratado, es un buen inductor de este tipo de interacciones catión- π , y el contenido en potasio en B_{Pont} es superior al resto de suelos, por ser granito su material de partida. En B_{Ferr} , con muy bajo contenido en materia orgánica al igual que B_{Pont} , no se observa el mismo comportamiento, lo que puede deberse a efectos estéricos por la elevada concentración de óxidos de hierro. Los estudios de adsorción realizados por Shen (2000), para un compuesto orgánico no iónico con estructura aromática, mostraron que una mayor relación atómica Si:(Al+Fe) en la fracción mineral del suelo, conducía a una mayor capacidad de adsorción del contaminante. La explicación se fundamentó en la limitación para formar puentes de hidrógeno entre especies donadoras de electrones (bases de Lewis), como puede ser el DDD, con los lugares de ácido de Lewis presentes en óxidos de Fe y Al (Fe_2O_3 y Al_2O_3), en contraposición con la accesibilidad que sí mostraron las zonas de ácido Bronsted presentes en un óxido de silicio (SiO_2). Por su parte, γ -HCH también mostró una menor extractabilidad en B_{Pont} , si bien el valor medio de recuperación, en este caso, fue superior al 80%. γ -HCH, junto con el isómero α -, presenta una de las mayores cargas positivas sobre un átomo de hidrógeno (q_H^+), de entre los OCPs para los que se dispone de dicha información (Tabla 4.3). Esto podría sugerir la posibilidad del establecimiento de puentes de hidrógeno con grupos funcionales desprotonados (negativos) en la superficie mineral u orgánica, en línea con su relativamente alta contribución de fuerzas por puente de hidrógeno al parámetro global de solubilidad (Tabla 4.4). Sin embargo, este mecanismo no es el predominante, a la luz de las elevadas recuperaciones obtenidas, en general. En cuanto a la afinidad con el extractante, γ -HCH presenta un valor muy bajo de momento dipolar total (μ), muy próximo a cero que es el valor de μ para el hexano, lo que indica cierta semejanza

con él; el DDD y el hexano se encuentran muy cercanos en el triángulo de solubilidad de Hildebrand/Hansen (Lang *et al.*, 2005; Villa *et al.*, 2011). En definitiva, la afinidad con el hexano se traduce en una elevada extractabilidad, excepto en B_{Pont} , donde el extractante tiene poca capacidad para vencer fuerzas de unión electrostáticas que se establecen con este suelo, limitándose a extraer las capas más externas de los OCPs, adheridos unos sobre otros por efecto hidrofóbico.

β -HCH mostró, en general, una alta extractabilidad en suelos con elevado contenido en materia orgánica (Figura 4.9a), encontrándose correlaciones positivas con C:N (0,932, $\alpha < 0,05$) (Tabla 4.12). Esto parece indicar, de nuevo, que en este tipo de suelos el mecanismo de interacción dominante es físico y de tipo hidrofóbico. La extractabilidad en B_{Pont} , también fue menor, pero mucho más significativa que para γ -HCH, con un valor medio de 0,3 (en %), y coherente con la correlación obtenida con el pH (-0,844, $\alpha < 0,05$). β -HCH se distingue de los otros dos isómeros (α -HCH y γ -HCH) por tener todos sus hidrógenos en posición axial. Durimel *et al.* (2015) demostraron la existencia de interacciones electrostáticas entre tres $-H_s$ axiales de β -HCH, que generan un potencial electrostático positivo, con grupos funcionales negativos de carbonos activados, tipo $-\text{COO}^-$ y $-\text{O}^-$; la interacción también se produce en presencia de agua, a través de puentes de hidrógeno específicos. Por tanto, la menor extractabilidad observada en el suelo B_{Pont} podría explicarse por este tipo de atracción electrostática, o puentes de hidrógeno, en ambos casos muy poco accesibles para el hexano. En B_{Ferr} y A_{Pont} , también se produce una disminución de la recuperación de β -HCH, con valores medios de 0,74 (en %) en ambos casos, lo que sugiere que este tipo de enlaces electrostáticos también son probables, pero no son el mecanismo dominante. Este tipo de interacción no podría establecerse en suelos con materia orgánica complejada con óxidos y sesquióxidos de Fe y Al (p. ej. B_{ACB}), ya que las cargas negativas de los grupos funcionales se encontrarían ocluidas.

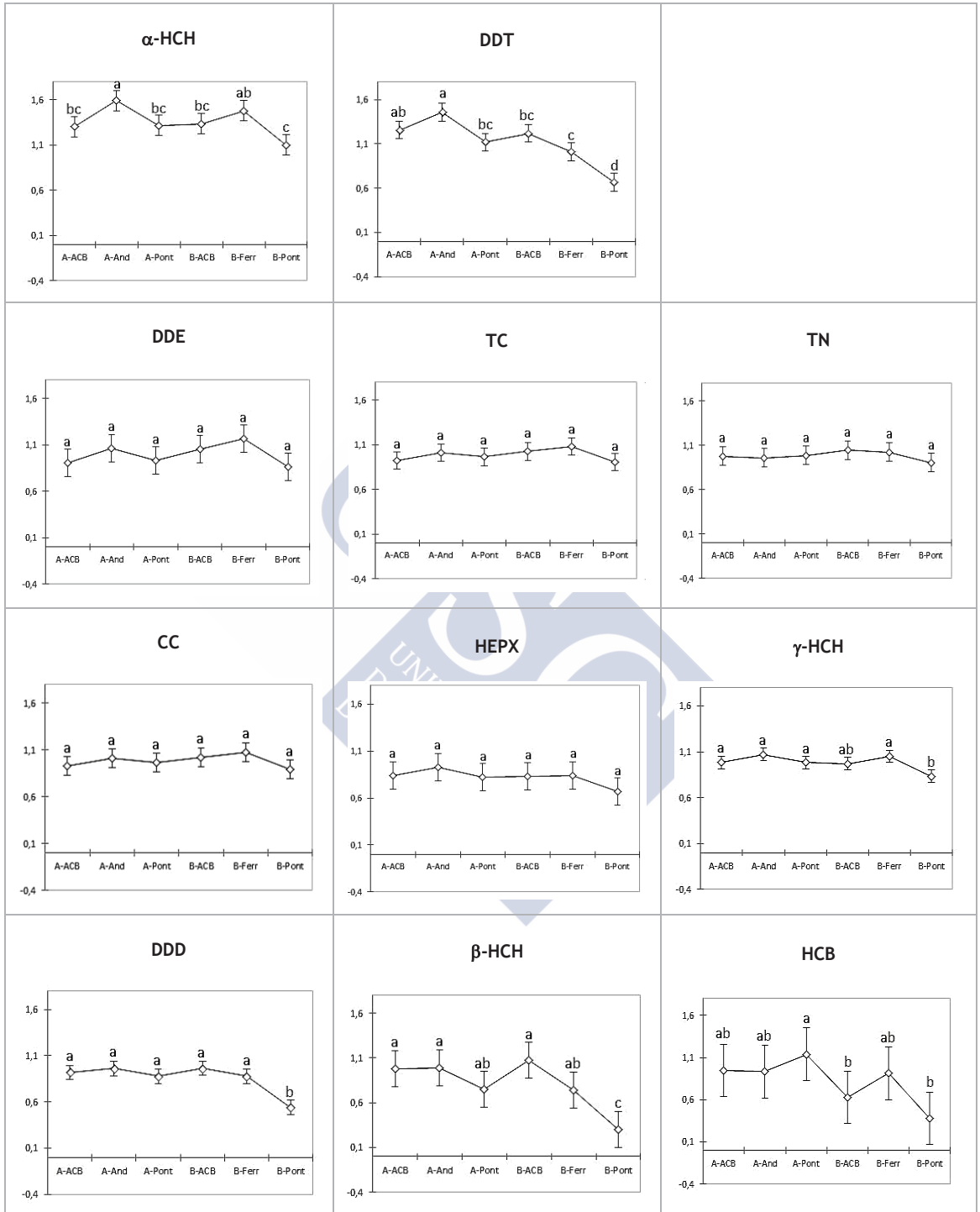


Figura 4.9 (a). Recuperación (%/1) media (n=3), y error estándar, de los OCPs en cada suelo. Distintas letras indican distintos grupos según la prueba estadística de Tuckey.

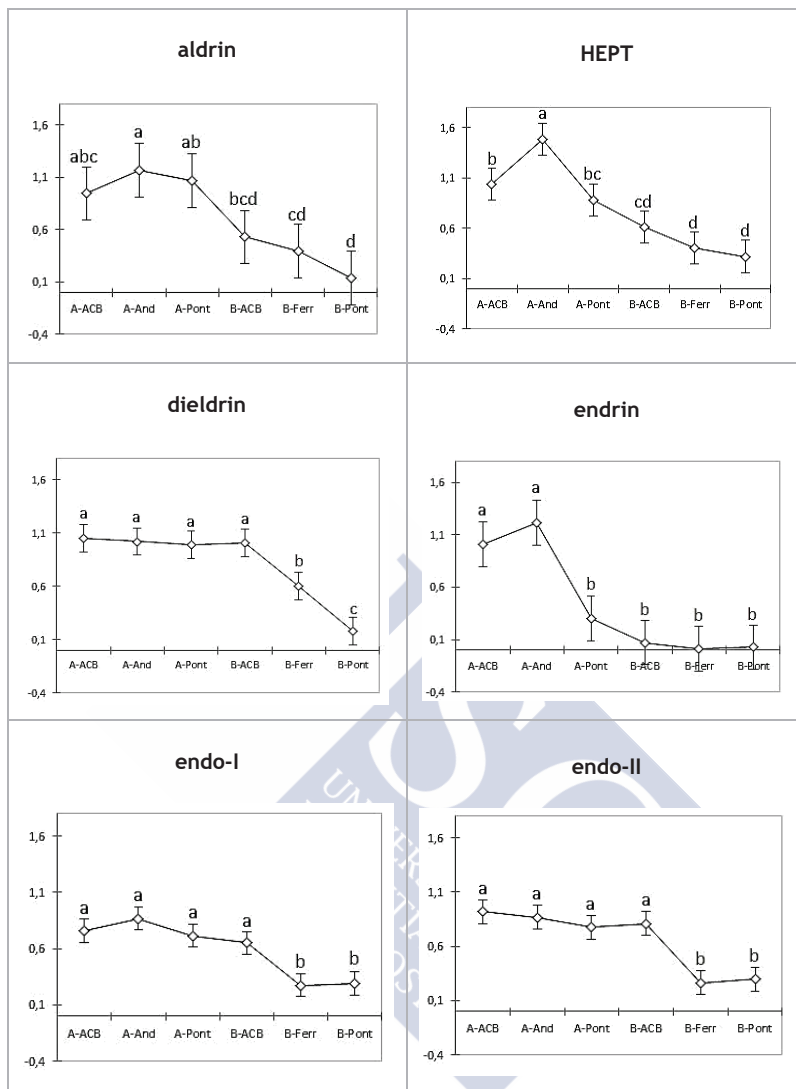


Figura 4.9 (b). Recuperación ($^{\circ}/1$) media ($n=3$), y error estándar, de los OCPs en cada suelo. Distintas letras indican distintos grupos según la prueba estadística de Tuckey.

Por su parte, la extractabilidad del HCB se encuentra limitada en los suelos B_{ACB} y B_{Pont} , mientras que en los demás apenas existen diferencias significativas (Figura 4.9a). Las recuperaciones de HCB no correlacionaban con ninguna propiedad de los suelos y la posición de este OCP en el triángulo de solubilidad de Hildebrand/Hansen se aleja relativamente del hexano, por la contribución de las fuerzas polares (las fuerzas por enlace de hidrógeno no interfieren). A pesar de esto, en otros ensayos de extractabilidad se obtuvieron elevadas recuperaciones ($>80\%$)

con este disolvente (Lang *et al.*, 2005). Siendo un compuesto aromático, sus interacciones estarán condicionadas por esta característica. Así, en B_{Pont} pueden darse interacciones de tipo catión- π , a través de K^+ , entre los electrones del anillo aromático y la superficie negativa del mineral (Zhu *et al.*, 2004). Por otro lado, en ensayos de adsorción de HCB sobre distintos componentes de la materia orgánica, se ha demostrado que el HCB interacciona con mayor fuerza con la fracción de materia orgánica extraíble en agua (Ahmed *et al.*, 2014), lo que parece coherente con los parámetros fraccionales de Hansen (contribución de fuerzas polares). Por tanto, en B_{ACB} , a diferencia del resto de suelos con alto contenido en C_{org} , la extractabilidad de HCB se encuentra limitada por la distinta naturaleza de la materia orgánica presente y, probablemente, involucrando mecanismos de tipo polar, pero que no están del todo claros.

Las extractabilidades de aldrin y HEPT son similares, elevadas en los horizontes A, y menores progresivamente en los horizontes B (Figura 4.9b). En el HEPT se observa un pico de recuperación, superior al 140%, en el suelo A_{And} , en donde también se produjeron para α -HCH y DDT (Figura 4.9a), deduciéndose que se trata también de una sobreestimación analítica, debido a algún componente del suelo A_{And} que ocupa lugares activos de adsorción en la columna cromatográfica. Las recuperaciones de ambos compuestos presentan correlación positiva y muy significativa con el C_{org} de los suelos (Tabla 4.12), conectando con la idea de que la interacción con la materia orgánica debe de ser física y de tipo hidrofóbica o van der Waals. Ninguna de las dos moléculas presenta oxígeno en su estructura, pero la presencia de dobles enlaces, y electrones en orbitales p , pueden condicionar sus interacciones con los componentes del suelo. Así, con B_{Ferr} y B_{ACB} , pueden producirse interacciones por transferencia de carga (mecanismo donador-aceptor de electrones) entre los electrones de los orbitales p y las zonas de ácido Lewis de los óxidos de hierro, cargadas positivamente. Por su parte, en B_{Pont} , las interacciones posibles serán de tipo catión- π , inducido por el K^+ , entre los electrones en orbitales p del doble enlace y la superficie negativa del mineral (Zhu *et al.*, 2004; Banasiak *et al.*, 2011). En resumen, la extracción con hexano es eficiente allí donde las interacciones que se producen son de tipo hidrofóbico, y puede establecerse un

equilibrio de reparto con el hexano, o donde actúan las fuerzas de dispersión (van der Waals) que son las dominantes en el extractante ($F_{d_{\text{hexano}}}=100$); la formación de otro tipo de enlaces, como los propuestos para los horizontes B, limitará la extractabilidad del aldrin y del HEPT.

El dieldrin y el endrin, solo difieren en la orientación tridimensional de sus átomos (estereoisómeros) y muestran propiedades muy similares. Sin embargo, su comportamiento de extractabilidad es diferente (Figura 4.9b). Para el dieldrin no se observan diferencias entre las recuperaciones obtenidas en los suelos con materia orgánica, donde la extractabilidad es total, encontrándose una elevada correlación con C:N ($r=0,961$, $\alpha<0,05$); pero éstas difieren mucho de las obtenidas para B_{Ferr} y B_{Pont} , con recuperaciones del 60% y menores del 20% respectivamente. Para el endrin, las recuperaciones en A_{ACB} y A_{And} son similares a las obtenidas por el dieldrin, sin embargo, la extractabilidad es mucho más baja en A_{Pont} y prácticamente nula en B_{ACB} , B_{Ferr} y B_{Pont} , observándose cierta correlación con el C_{org} ($r=0,811$, $\alpha<0,1$). El pH_{agua} parece favorecer la extractabilidad del dieldrin ($r=-0,812$, $\alpha<0,05$), pero no la del endrin. Ambos compuestos presentan la mayor contribución de las fuerzas por puente de hidrógeno en los parámetros de solubilidad de Hildebrand/Hansen, del grupo de OCPs considerados (Tabla 4.4), y la posición del endrin en el triángulo de solubilidad se aleja bastante del hexano (Figura 4.2), por lo que el efecto solvente del extractante puede estar limitado. Para el dieldrin, lo más probable es que en los suelos con materia orgánica (A_{ACB} , A_{And} , A_{Pont} y B_{ACB}) el tipo de interacción que se produzca sea la de reparto hidrofóbico, pero para el endrin- A_{Pont} y el endrin- B_{ACB} tienen que darse también otros tipos de mecanismos, menos accesibles para el hexano. En cuanto a la disminución de la extractabilidad en B_{Ferr} y B_{Pont} , la explicación viene marcada por la presencia de oxígeno en ambas moléculas y su capacidad para ceder electrones o captar protones, y formar puentes de hidrógeno, en coherencia con los parámetros fraccionales de Hansen. Pero también para el endrin, la disminución de esta extractabilidad es mucho más acusada. Algunos autores han destacado las diferencias entre las estructuras tridimensionales del dieldrin y del endrin, lo que les confieren distintas propiedades toxicológicas, señalando un mayor empaquetamiento en el endrin debido a la orientación de los

puentes de metano y diclorometano y a la posición del anillo epóxido en su molécula (Krieguer, 2001; Allen *et al.*, 2013). Es posible que una mejor estructuración de la molécula del endrin facilite también las interacciones con los componentes del suelo, restando cualquier efecto estérico. Por otro lado, en ensayos de adsorción de dieldrin y endrin en agua, sobre una superficie hidrófoba (trioleína), se han observado diferencias relevantes en el comportamiento de ambos isómeros (Huo *et al.*, 2005). Se ha visto que la introducción de ácidos húmicos (solubles en agua) en la solución disminuye la adsorción del dieldrin, lo que indica competencia entre los ácidos húmicos por los sitios de adsorción en la trioleína; sin embargo, favorece la adsorción del endrin (hasta cierto valor). Esta mayor adsorción del endrin en presencia de ácidos húmicos, a pesar de que el dieldrin es más hidrofóbico ($\log K_{owdieldrin}=5,48$ vs $\log K_{owendrin}=4,95$), puede deberse a una mejor adaptación estructural del endrin sobre el adsorbente. Además, Peng *et al.* (2009) sugieren que el mecanismo de adsorción del endrin con distintas arcillas (caolinita y montmorillonita) es una combinación de reparto hidrofóbico e interacciones carga-dipolo, tratando al endrin como una molécula polar que es capaz de adsorberse tanto en la superficie como en los bordes de las arcillas (Figura 4.10). La configuración estructural del endrin también es determinante para su polaridad. Este tipo de interacción carga-dipolo sumaría a las también probables interacciones por enlace de hidrógeno en B_{Pont} y B_{Ferr} , limitando la recuperación del endrin. Por su parte, el hexano no tendría capacidad suficiente para vencer este tipo de enlaces electrostáticos o por puentes de hidrógeno, reduciéndose la extractabilidad del endrin a los mínimos observados. En B_{ACB} , el endrin podría interaccionar con los óxidos por el mismo mecanismo carga-dipolo, o por transferencia de carga, desplazando a las sustancias húmicas unidas inicialmente a estos óxidos, por analogía con los resultados obtenidos por Huo *et al.* (2005). Y la menor extractabilidad del endrin en A_{Pont} debe responder a la suma de interacciones hidrofóbicas y electrostáticas, en función de la naturaleza de la materia orgánica presente, que debiera tener cierto carácter polar. Como se ha dicho anteriormente, el hexano es mal disolvente cuando se trata de vencer interacciones polares.

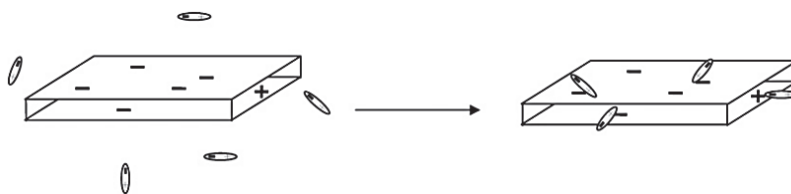


Figura 4.10. Interacción de moléculas de endrin con la superficie y los bordes de arcillas (extraído de Peng *et al.*, 2009).

Finalmente, el comportamiento de extractabilidad de los dos isómeros de endosulfan (alfa y beta) en los distintos suelos, es equivalente. En los suelos con materia orgánica no se encuentran diferencias significativas entre las recuperaciones, aunque las extractabilidades son inferiores al 100% y algo menores para endo-I. En los suelos sin materia orgánica, B_{Ferr} y B_{Pont} , las recuperaciones son prácticamente idénticas y caen hasta el 28% (Figura 4.9b). Esto es coherente con las elevadas correlaciones obtenidas entre las recuperaciones y el C_{org} y la relación C:N (Tabla 4.12). Las correlaciones con el pH_{agua} también son elevadas, y negativas, para los dos isómeros. Ambos compuestos presentan las mayores cargas netas tanto positivas como negativas, sobre un átomo de su molécula, respecto a otros valores conocidos para OCPs (Tabla 4.3). Estas cargas netas, en especial la negativa, correlacionaban inversa y significativamente con la recuperación obtenida en los distintos suelos (Tabla 4.14). La presencia, no solo de oxígeno, sino del grupo S=O, promueve la elevada distribución de carga en estos OCPs, que será la responsable de las interacciones con los componentes del suelo. Banasiak *et al.* (2011) demostraron la existencia de múltiples enlaces entre el endosulfan y superficies aniónicas y catiónicas (catión- π , enlaces de hidrógeno, transferencias de carga), adicionales a las interacciones hidrofóbicas, de van der Waals o fuerzas de dispersión. A la luz de las recuperaciones obtenidas en A_{And} , A_{ACB} , A_{Pont} y B_{ACB} , está claro que predominan las interacciones hidrofóbicas con la materia orgánica, mientras que en B_{Ferr} y B_{Pont} , se establecen otro tipo de enlaces (puentes de hidrógeno y catión- π , especialmente) que reducen la extractabilidad de estos compuestos con hexano. La diferente disposición estructural de los dos isómeros confiere al endo-I un momento dipolar total muy superior al endo-II, lo que justificaría la menor extractabilidad del primero.

En síntesis, se puede decir que para los clordanos (CC, TC y TN), el DDE, el HEPX y γ -HCH el mecanismo de interacción predominante es el de reparto hidrofóbico, por lo que la extractabilidad de estos compuestos es elevada y prácticamente independientemente del tipo de matriz. Para el resto de OCPs entran en juego otros tipos de interacciones (puentes de hidrógeno, electrostáticas), según las características de cada compuesto y de cada suelo, que interfieren en la capacidad extractiva del hexano. La extractabilidad más baja, para la mayoría de los compuestos, se encontró en el suelo B_{Pont}, formado a partir de material granítico. El potasio, procedente de los feldspatos y micas, es un buen inductor de enlaces catión- π entre moléculas con densidad de carga negativa y las superficies minerales, también negativas. También se observó para algunos OCPs, que la extractabilidad se redujo en presencia de óxidos: aldrin, heptacloro, endrin, endo-I y II pueden interactuar con las zonas de ácido Lewis de los óxidos en superficie (cargadas positivamente), a través de distintos mecanismos, limitando la eficacia del hexano como extractante.

4.5 CONCLUSIONES

La extracción de plaguicidas organoclorados del suelo es un proceso complejo, a través del que se busca vencer las fuerzas de retención que los mantienen unidos a la matriz sólida; siendo estas fuerzas de diferente tipo y magnitud según el tipo de compuesto y el tipo de suelo.

A pesar de la consideración general de los OCPs como hidrofóbicos, no iónicos y apolares, la revisión de todas las propiedades físico-químicas y moleculares, así como el comportamiento observado, indican que estos compuestos están muy lejos de poder considerarse un grupo homogéneo.

La elección de un extractante hidrofóbico y afín a los OCPs, originó diferencias entre las recuperaciones de los distintos compuestos en los suelos seleccionados. Estas diferencias, a niveles bajos de concentración como los encontrados en suelos

naturales, ponen de manifiesto la existencia de diferentes tipos de interacciones entre los compuestos y la matriz, y también con el extractante.

Las propiedades de los OCPs que mejor explicaron las diferencias de extractabilidad en los distintos suelos fueron sus descriptores moleculares, en concreto los que tienen que ver con la distribución de carga eléctrica en la molécula y el momento dipolar total de cada compuesto. La presencia de oxígeno en las moléculas, anillos aromáticos, dobles enlaces, y el reordenamiento tridimensional de los compuestos, condicionan estas propiedades de carga eléctrica. Los valores de los parámetros de solubilidad de Hildebrand/Hansen también son relevantes y pueden orientar hacia el tipo de mecanismo de interacción esperado en cada tipo de suelo.

Los tipos de interacción sugeridos entre los OCPs y los componentes del suelo incluyeron: reparto hidrofóbico, fuerzas dispersión y van der Waals, puentes de hidrógeno, transferencia de carga (mecanismo donador-aceptor), interacciones electrostáticas, catión- π , e interacción carga-dipolo.

La extractabilidad de cada OCP, y en cada suelo, es fruto de la combinación de los distintos mecanismos de interacción (en el trinomio compuesto-matriz-extractante), cuya contribución individual es muy difícil de determinar. En presencia de materia orgánica predominan las interacciones de tipo físico (hidrofóbicas, de dispersión o van der Waals), y al utilizar un disolvente afin se favorece la extractabilidad de los compuestos. Las mayores recuperaciones, para todos los OCPs, se obtuvieron en el suelo con mayor contenido en materia orgánica (A_{And}), por lo que la afinidad entre la matriz y el extractante también influye en la extractabilidad. Además, se ha observado que la diferente naturaleza de la materia orgánica en los suelos determina la extractabilidad de algunos OCPs, como el hexaclorobenceno (HCB) y el endrin. La disminución de la extractabilidad se produjo al entrar en juego las interacciones dependientes de la carga eléctrica, principalmente con la fracción mineral del suelo, frente a las cuales un extractante hidrofóbico es poco efectivo.

4.6 REFERENCIAS

- Adams, G.; O'Keeffe, M.; Ruoff, R. 1994. Van Der Waals Surface Areas and Volumes of Fullerenes. *The Journal of Physical Chemistry* 98, 9465-9469.
- Ahmed, A.; Kühn, O.; Aziz, S.; Hilal, R.; Leinweber, P. 2014. How soil organic matter composition controls hexachlorobenzene–soil-interactions: Adsorption isotherms and quantum chemical modeling. *Science of the Total Environment* 479-477, 98-106.
- Albert, L. 1997. *Introducción a la toxicología ambiental*. Organización Panamericana de la Salud, Gobierno de México. Metepec, México. ISBN: 978-927-53-2233-8.
- Allen, E.; Florang, V.; Davenport, L.; Jinsmaa, Y.; Doorn, J. 2013. Cellular Localization of Dieldrin and Structure–Activity Relationship of Dieldrin Analogues in Dopaminergic Cells. *Chemical Research in Toxicology* 26 (7), 1043–1054.
- Andreu, V.; Picó, Y. 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: Critical review and comparison of methods. *Trends in Analytical Chemistry*. 23 (10-11), 772-789.
- Angulo-Cornejo, J.; Tovar, C. 2014. Utilización de la química computacional: Método semiempírico PM3, para elucidar la estructura del complejo bis (1,5-difenil-1,2, 4-triazol-3-tionato) plomo (II) (Pb(DTT)₂). *Revista de la Sociedad Química del Perú* 80 (2), 136-143.
- Banasiak, L.; van der Bruggen, B.; Schäfer, A.I. 2011. Sorption of pesticide endosulfan by electro dialysis membranes. *Chemical Engineering Journal* 166, 1, 233–239.
- Benoit, P.; Barriuso, E.; Houot, S.; Calvet, R. 1996. Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol

and the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *European Journal of Soil Science* 47, 567-578.

Boletín Oficial del Estado (BOE). 2005. Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Ministerio de la Presidencia. BOE núm. 15, de 18 de enero de 2005.

Bronner, G.; Goss, K-U. 2011. Sorption of organic chemicals to soil organic matter: Influence of soil variability and pH dependence. *Environmental Science and Technology* 45, 1307–1312.

Cabrerizo, A.; Dachs, J.; Barceló, D.; Jones, K. 2012. Influence of organic matter content and human activities on the occurrence of organic pollutants in antarctic soils, lichens, grass, and mosses. *Environmental Science and Technology* 46, 1396–1405.

Calvelo Pereira, R.; Martínez, M.; Martínez Cortizas, A.; Macías, F. 2010. Analysis of composition, distribution and origin of hexachlorocyclohexane residues in agricultural soils from NW Spain. *Science of the Total Environment* 408, 5583 - 5591.

Casabó, J. 1996. Estructura atómica y enlace químico. Editorial Reverté. Barcelona. ISBN: 978-84-291-7189-1.

Caselles, M.J.; Gómez, M.R.; Molero, M.; Sardá, J. 2015. Química aplicada a la ingeniería. Editorial UNED, Madrid. ISBN: 978-84-362-7031-0.

Chiou, C.T. 1989. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. *SSSA Special Publication* 22, 1-29.

Concha-Graña, E. (2004). Desarrollo de métodos de análisis de plaguicidas organoclorados en matrices ambientales. Tesis doctoral. Universidade de A Coruña, España.

- Contreras, M.; Escolano, O.; Rodríguez, V.; Díaz, F.; Pérez, R.; García, S.; García, F. 2003. Estudio de Adsorción de Fenantreno en Diferentes Tipos de Arcillas. Informes Técnicos Ciemat. Editorial CIEMAT. ISSN: 1135-9420.
- Durimel, A.; Passé-Coutrin, N.; Jean-Marius, C.; Gadiou, R.; Enriquez-Victorero, C.; Hernández-Valdés, D.; Jauregui-Haza, U.; Gaspard, S. 2015. Role of acidic sites in beta-hexachlorocyclohexane (β -HCH) adsorption by activated carbons: molecular modelling and adsorption-desorption studies. Royal Society of Chemistry 5, 85153–85164.
- Enríquez, P. 2016. Notas del curso de Máster Química Computacional. Parte I. Fundamentos de Química Cuántica. Docencia Máster Química Computacional, Universidad de la Rioja, España.
<http://www.unirioja.es/cu/enriquez/docencia/Quimica/LCAO-MO-SCF1112_partA.pdf>[Fecha de consulta: 17 de diciembre de 2016]
- Erney, D; Gillespie, A.; Gilvydis, D.; Poole, C. 1993. Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection. Journal of Chromatography A Volume 638, Issue 1, 21, 57-63.
- Fang, H.; Chu, X.; Wang, X.; Pang, G.; Yu, Y. 2010. Using Matrix Solid-Phase Microextraction (Matrix-SPME) to Estimate Bioavailability of DDTs in Soil to Both Earthworm and Vegetables. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 58, 62–70.
- Fitzpatrick L.; Dean, J. 2002. Extraction Solvent Selection in Environmental Analysis. Analytical Chemistry 74, 74-79.
- García, C.; Fernández, E.; Herrero, S.; Casas, A.; Perez, J.; Moreno, B. 2010. Simplified QuEChERS approach for the extraction of chlorinated compounds from soil samples. Talanta 81, 385–391.

- Gevao, B.; Semple, K.T.; Jones, K.C. 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* 108, 3-14.
- González, N.; Orozco, C., Pérez, A.; Alfayate, M.; Rodríguez, F. 2011. *Contaminación ambiental: una visión desde la química*. Editorial Paraninfo. Madrid. ISBN: 978-84-9732-178-5.
- Grimalt, J.; van Drooge, B.; Ribes, A.; Vilanova, R.; Fernández, P.; Appleby, P. 2004. Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes. *Chemosphere* 54, 1549–1561.
- Harner, T.; Wideman, J.; Jantunen, L.; Bidleman, T.; Parkhurst, W. 1999. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils. *Environmental Pollution* 106, 323-332.
- Huo, J.; Liu, H.; Qu, J.; Ru, J.; Liu, H.; Li, G. 2005. Dieldrin and endrin removal from water by triolein-embedded adsorbent. *Chinese Science Bulletin* 50 (23), 2696-2700.
- IUSS Working Group WRB, 2015. Base referencial mundial del recurso suelo 2014, Actualización 2015. Sistema internacional de clasificación de suelos para la nomenclatura de suelos y la creación de leyendas de mapas de suelos. Informes sobre recursos mundiales de suelos 106. FAO, Roma.
- Jantunen, L. 2010. Sources and Fate of Organochlorine Pesticides in North America and the Arctic. Doctoral thesis. University of Toronto. Canada.
- Kowalska, M.; Güler, H.; Cocke, D. 1994. Interactions of clay minerals with organic pollutants. *The Science of the Total Environment* 141, 223-240.
- Lang, Y.; Cao, Z.; Jiang, X. 2005. Prediction of solvents extraction-the organochlorine pesticides in soil using solubility parameter. *Talanta* 66, 249-252.

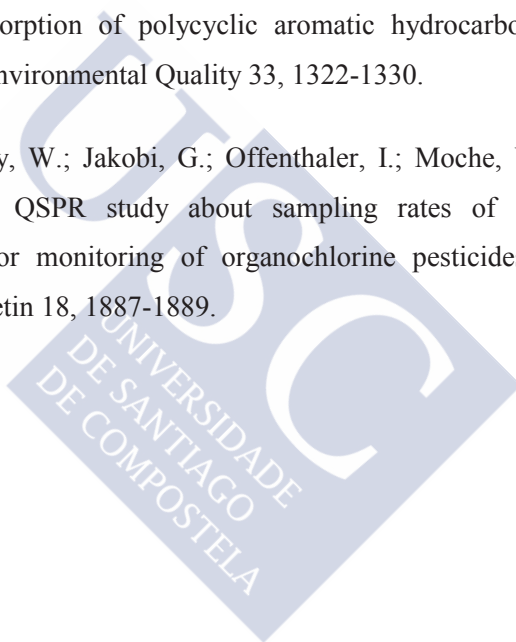
- Ledirac, N.; Antherieu, S.; Dupuy, A.; Caron, J.; Rahmani, R. 2005. Effects of Organochlorine Insecticides on MAP Kinase Pathways in Human HaCaT Keratinocytes: Key Role of Reactive Oxygen Species. *Toxicological Sciences* 86 (2), 444–452.
- Loffredo, E.; D’Orazio, V.; Brunetti, G.; Senesi, N. 1999. Adsorption of chlordane onto humic acids from soils and pig slurry. *Organic Geochemistry* 30, 443-451.
- Majewski, M.; Capel, P. 1995. Pesticides in the Atmosphere. Distribution, Trends, and Governing Factors. Vol. 1 serie “Pesticides in the Hydrologic System”. Ann Arbor Press, Chelsea, MI. ISBN: 1-57504-004-2.
- Mackay, D.; Shiu, W.; Ma, K.; Lee, S. 2006. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. 2nd ed. Taylor & Francis Group, LLC. London. ISBN: 978-1-56670-687-2.
- Min, C.; Li, C.; Ping, H. 2015. Assessment, Composition and Possible Source of Organochlorine Pesticides in Surface Soils from Ürümqi, China. *Pedosphere* 25 (6), 888–900.
- National Institute of Standards and Technology (NIST). 2016. NIST Chemistry WebBook. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. <<http://webbook.nist.gov/>>[Fecha de consulta: 6 de junio de 2016]
- Peng, X., Wang, J., Fan, B., Luan, Z. 2009. Sorption of endrin to montmorillonite and kaolinite clays. *Journal of Hazardous Materials* 168, 210-214.
- Prosen, H.; Fingler, S.; Zupančič-Kralj, L.; Drevenkarb, V. 2007. Partitioning of selected environmental pollutants into organic matter as determined by solid-phase microextraction. *Chemosphere* 66, 1580-1589.
- Qu C.; Albanese, S.; Chen W.; Lima A.; Doherty, A.; Piccolo A.; Arienzo, M.; Qi S.; De Vivo; B. 2016. The status of organochlorine pesticide contamination in the

- soils of The Campanian Plain, southern Italy, and correlations with soil properties and cancer risk. *Environmental Pollution* 216, 500–511.
- Ribes, A.; Grimalt, J.; Torres, C.; Cuevas, E. 2002. Temperature and organic matter dependence of the distribution of organochlorine compounds in mountain soils from the subtropical atlantic (Teide, Tenerife Island). *Environmental Science and Technology* 36, 1879-1885.
- Rodríguez, B. 2009. Movilidad, biodisponibilidad y degradación inducida de isómeros de hexaclorociclohexano (HCH) en suelos contaminados. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, A Coruña. España.
- Rodríguez, W.; García, P.; Fajardo, A. 2016. Aplicaciones de técnicas espectroscópicas para el análisis de suelos. Universidad Militar Nueva Granada, *Revista Facultad de Ciencias Básicas y Aplicadas* 12-2, 228-251.
- Rouvière, F.; Buleté, A.; Cren-Olivé, C.; Arnaudguilhem, C. 2012. Multiresidue analysis of aromatic organochlorines in soil by gas chromatography-mass spectrometry and QuEChERS extraction based on water/dichloromethane partitioning. Comparison with accelerated solvent extraction. *Talanta* 93, 336–344.
- Schulten, H.; Thomsen, M.; Carlsen, L. 2001. Humic complexes of diethyl phthalate: Molecular modelling of sorption process. *Chemosphere* 45, 357-369.
- Scott, W.; Dean, J. 2003. Selective extraction of persistent organic pollutants from environmental matrices. *Journal of Environmental Monitoring* 5, 724-731.
- Senesi, N. 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of the Total Environment* 123, 63-76.
- Shen, L.; Wania, F. 2005. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides. *Journal of Chemical & Engineering Data* 50, 742-768.

- Shen, Y-H. 2000. Sorption of non-ionic surfactants to soil: the role of soil mineral composition. *Chemosphere* 41, 711-716.
- Tao, S.; Guo, L.; Wang, X.; Liu, W.; Ju, T.; Dawson, R.; Cao, J.; Xu, F.; Li, B. 2004. Use of sequential ASE extraction to evaluate the bioavailability of DDT and its metabolites to wheat roots in soils with various organic carbon contents. *Science of the Total Environment* 320 (1), 1-9.
- Tao, S.; Xu, F.; Liu, W.; Cui, Y; Coveney, R. 2006. A Chemical Extraction Method for Mimicking Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Wheat Grown in Soils Containing Various Amounts of Organic Matter. *Environmental Science and Technology* 40 (7), 2219-2224.
- Todeschini, R.; Consonni, V. 2008. *Handbook of Molecular Descriptors*. John Wiley & Sons. New York. ISBN: 3-52-29913-0.
- Ulmschneider, M.; Pénigaul, E. 1999. Les Ulis An approximate procedure for the calculation of van der Waals and solvent-accessible surfaces areas; computing Gibbs free energies of hydration. *Journal de Chimie Physique* 96, 566-590.
- U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). 2007a. Method 3545A (SW-846): Pressurized Fluid Extraction (PFE).
- U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). 2007b. Method 8000D: Determinative chromatographic separations.
- U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). 2007c. Method 8270D: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry.
- U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). 2007d. Method 8081B: Organochlorine pesticides by gas chromatography.
- Vega, D.; Sosa, Z.; Santana, J.; Pocrull, E.; Borrull, F. 2007. Determination of organochlorine pesticides from agricultural soils using pressurized liquid

- extraction. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 17 (1), 1-11.
- Villa, R.; de Oliveira, A.; Nogueira, R. Avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen na seleção de solventes para a extração de pesticidas organoclorados do solo. *Quimica Nova* 34, 9, 1501-1506.
- Wang, F.; Jiang, X.; Bian, Y.; Yao, F.; Gao H.; Yu, G.; Munch, J.; Schroll, R. 2007a. Organochlorine pesticides in soils under different land usage in the Taihu Lake region, China. *Journal of Environmental Sciences* 19, 584–590.
- Wang, W.; Meng, B.; Lu, X.; Liu, Y.; Tao, S. 2007b. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques. *Analytica Chimica Acta* 602, 211–222.
- Weiss, P.; Lorbeer, G.; Scharf, S. 1998. Regional aspects and statistical characterisation of the load with semivolatile organic compounds at remote Austrian forest sites. *Organohalogen Compounds* 39, 381-384.
- Wilken, M.; Walkow, F.; Jager, E.; Zeschmar-Lahl B. 1994. Flooding area and sediment contamination of the river Mulde, an Elbe-influx, with PCDD/F and other organic pollutants. *Chemosphere* 29 (9-11), 2237-2252.
- Xiao, H.; Li, N.; Wania, F. 2004. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for α -, β - and γ -Hexachlorocyclohexane. *Journal of Chemical & Engineering Data* 49, 173-185.
- Yadav, I.C.; Devi, N.L.; Li, J.; Zhang, G.; Shakya, P.R. 2016. Occurrence, profile and spatial distribution of organochlorines pesticides in soil of Nepal: Implication for source apportionment and health risk assessment. *Science of the Total Environment* 573, 1598–1606.

- Yu, H.; Li, F.; Yu, W.; Li, Y.; Yang, G.; Zhou, S.; Zhang, T.; Gao, Y.; Wan, H. 2013. Assessment of organochlorine pesticide contamination in relation to soil properties in the Pearl River Delta, China. *Science of the Total Environment* 447, 160–168.
- Zhang, N.; Yang, Y.; Tao, S.; Liu, Y.; Shi, K-L. 2011. Sequestration of organochlorine pesticides in soils of distinct organic carbon content. *Environmental Pollution* 159, 700-705.
- Zhu, D.; Herbert, B.; Schlautman, M.; Hur, J. 2004. Cation π bonding: A new perspective on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *Journal of Environmental Quality* 33, 1322-1330.
- Zhu, X.; Ding, G.; Levy, W.; Jakobi, G.; Offenthaler, I.; Moche, W.; Weiss, P.; Schramm, K. 2011. QSPR study about sampling rates of semipermeable membrane devices for monitoring of organochlorine pesticides in Alps air. *Chinese Science Bulletin* 18, 1887-1889.





Capítulo 5

Estudio de retención potencial de isómeros de HCH en suelos mediante microextracción en fase sólida (variante espacio de cabeza).

Resumen

El hexaclorociclohexano (HCH) fue ampliamente utilizado durante el siglo XX, hasta que en 2002 se prohibió su uso agrícola en Europa, pasando a engrosar la lista de los contaminantes orgánicos persistentes. Una de las mayores preocupaciones que suscita la contaminación por este tipo de sustancias es su migración a las aguas potables. Los ensayos clásicos de adsorción y lixiviación resultan tediosos y conllevan, normalmente, pérdidas de analito. Recientemente, se han empleado técnicas de análisis en espacio de cabeza (más rápidas, menos costosas, ambientalmente respetuosas y con mínima manipulación de la muestra) para evaluar la adsorción de compuestos orgánicos en suelos, basándose en el efecto matriz observado durante la determinación analítica. En este trabajo se utilizó la microextracción en fase sólida, variante espacio de cabeza, sin aplicar ningún corrector de matriz, para estudiar la retención potencial de isómeros de HCH en suelos con distintas propiedades físicoquímicas. Los resultados indican que la materia orgánica es la principal responsable de la retención de los isómeros de HCH en los suelos, aunque la naturaleza de esta materia orgánica puede influir en la movilización de los mismos. Los suelos con poca materia orgánica apenas tienen capacidad de retención en medio acuoso, aunque el efecto del envejecimiento contribuye a un aumento de dicha retención, por la difusión de los compuestos a sitios remotos de la matriz. También se observaron diferencias de retención entre los isómeros de HCH, resultando más móviles α - y γ -HCH.



5.1. INTRODUCCIÓN

El hexaclorociclohexano es un contaminante orgánico persistente (COP) cuyo uso ha sido prohibido debido a su toxicidad, su capacidad de transporte a largas distancias, su persistencia en el ambiente y su bioacumulación a través de la cadena trófica (DOUE, 2004). En Europa, su uso agrícola se prohibió en el 2002 (DOUE, 2000) pero en España se siguió utilizando, para ciertas aplicaciones, hasta su prohibición completa el 31 de diciembre de 2007 (MMA, 2007).

El único isómero con capacidad insecticida era el γ -HCH (lindano), sin embargo, la mezcla técnica de hexaclorociclohexano fue empleada durante muchos años y contenía mayoritariamente 4 isómeros: α -HCH (55%-80%), β -HCH (5%-14%), γ -HCH (8%-15%) y δ -HCH (2%-16%) (Rodríguez, 2009).

Una de las primeras preocupaciones que suscita la contaminación por COPs es su posible migración a fuentes de aguas potables y el riesgo que esto supone para la salud humana (Caicedo *et al.*, 2011). Se ha demostrado que el lindano a concentraciones bajas puede ser neurotóxico (Singal y Thami, 2006) y un potencial disruptor endocrino (Huang *et al.*, 2004).

La adsorción de estos contaminantes por el suelo es un proceso clave en su movilización y transporte hacia otros compartimentos ambientales (Serrano y Gallego, 2006). Los distintos mecanismos de adsorción en el suelo provocan un efecto de secuestro que disminuye considerablemente el riesgo de movilización y la biodisponibilidad de estos contaminantes (Gevao *et al.*, 2000; Serrano y Gallego, 2006; Zhang *et al.*, 2011). Para compuestos hidrofóbicos, como el hexaclorociclohexano, los suelos representan un importante sumidero debido, principalmente, a las interacciones con la materia orgánica presente (Zhang *et al.*, 2011).

Estos mecanismos dependen en gran medida de las propiedades físico-químicas de los suelos (contenido en carbono orgánico, porosidad, contenido en agua, pH,

etc.) así como de otros factores, como por ejemplo la temperatura (Balseiro-Romero y Monterroso, 2013).

Los experimentos tradicionales de adsorción y métodos para determinar la movilidad (lixiviación) de contaminantes en los suelos consisten en ensayos en batch o en columna (Chang Chien *et al.*, 2010; Bronner y Goss, 2011; Caicedo *et al.*, 2011), que consumen mucho tiempo y, normalmente, conllevan una pérdida de contaminantes.

Recientemente se ha empleado el análisis en espacio de cabeza (*headspace*), acoplado a la cromatografía de gases y detección por masas (*GC-MS*), para estudiar la adsorción de contaminantes orgánicos volátiles en suelos (Serrano y Gallego, 2006; Balseiro-Romero y Monterroso, 2013), aprovechando la limitación que, a priori, supone el efecto matriz sobre esta técnica de determinación analítica. La sensibilidad de los métodos de análisis *headspace* (HS) a este efecto matriz implica que, para su empleo como técnica de determinación de contaminantes en suelos, sea imprescindible la búsqueda de estrategias para corregir dicho efecto (Kenessov *et al.*, 2016). Por ejemplo, el uso de *surrogates*, compuestos de similares características que los analitos pero raramente encontrados en muestras ambientales, es una de las opciones más empleadas para la corrección de este efecto matriz, tanto en HS como en HS-SPME (variante *headspace* de microextracción en fase sólida, *solid-phase microextraction* en sus siglas en inglés) (Hu *et al.*, 2010; Balseiro-Romero *et al.*, 2016). Con estas técnicas se reduce mucho el tiempo empleado, se minimiza la manipulación y la cantidad necesaria de muestra, se simplifica el instrumental y también se reducen los costes de los ensayos (Durović *et al.* 2010; Abdulra'uf *et al.*, 2012).

La técnica HS-SPME es muy selectiva para compuestos volátiles y semivolátiles, y está siendo empleada para la determinación de plaguicidas organoclorados en distintas matrices (Doong y Liao, 2000; Derouiche *et al.*, 2007; Carvalho, 2008; Mmualefe *et al.*, 2009; Gondo *et al.*, 2016). Consiste en mantener una fibra de sílice revestida con una fase estacionaria concreta (adsorbente), durante

un tiempo, en el espacio de cabeza donde se encuentra la muestra. Al igual que el análisis HS, se trata de un técnica basada en el equilibrio donde se pueden contar hasta 4 fases (suelo, agua, espacio-cabeza, fibra) y tres interfases (suelo↔agua, agua↔espacio-cabeza, espacio-cabeza↔fibra) (Figura 5.1).

Uno de los factores que más influye en el proceso es la temperatura. Su incremento disminuye, por un lado, el coeficiente de distribución de los contaminantes en el suelo, aumentando su concentración en la fase acuosa, y por otro, el coeficiente de difusión de los compuestos en la fase acuosa, favoreciendo su paso a la fase vapor (Doong y Liao, 2000). En general, los compuestos orgánicos de bajo peso molecular, como el lindano, pasan a la fase vapor más fácilmente que los de mayor peso molecular (Gondo *et al.*, 2016). Por el contrario, el aumento de temperatura hace disminuir el coeficiente de distribución de los analitos en la fibra. Así, la temperatura empleada debe maximizar la solubilidad de los compuestos en la fase acuosa, sin que la desorción en la fibra llegue a limitar el proceso.

Una vez alcanzado equilibrio, la cantidad extraída por la fibra del espacio de cabeza representa la concentración de los analitos en la fase disuelta (Abdulra'uf *et al.*, 2012). Aunque, en este sistema, la concentración “libre” (disuelta) es el resultado del incremento de la solubilidad aparente (Biggar y Riggs, 1974), forzada por la temperatura, depende en gran medida de las características físico-químicas del sorbente (suelo) y, por tanto, se puede relacionar con la fracción móvil en sistemas naturales (Tao *et al.*, 2004; Prokop *et al.*, 2016). Esta fracción móvil determina el riesgo de lixiviación y escorrentía superficial de los contaminantes presentes en el suelo (Gustafson, 1988; Wauchope *et al.*, 2002).

En este contexto, el objetivo de este trabajo es evaluar la retención potencial de α -HCH, β -HCH, γ -HCH y δ -HCH en suelos naturales, mediante el análisis HS-SPME sin aplicar ninguna corrección del efecto matriz. Para ello se utilizaron muestras de suelo, con distintas propiedades físico-químicas, con contaminación artificial reciente y envejecida en condiciones de laboratorio.

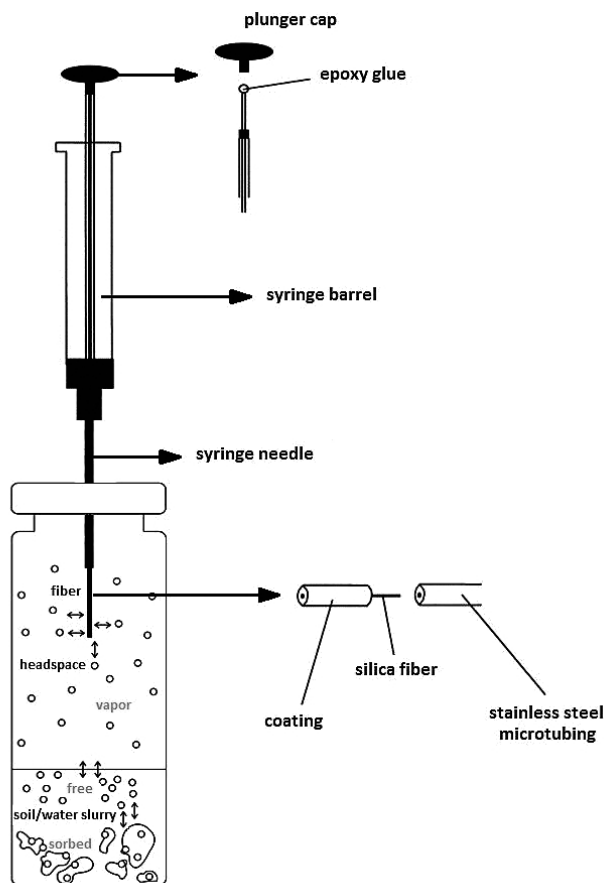


Figura 5.1. Esquema del montaje de la técnica HS-SPME y simplificación de los equilibrios entre fases que tienen lugar en el sistema. Adaptado de Abdulra'uf *et al.* (2012) y Balseiro *et al.* (2016).

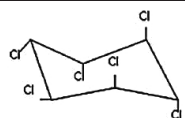
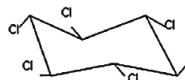
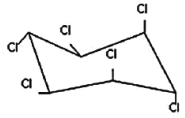
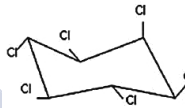
5.2. MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1 Reactivos y patrones

Los isómeros de HCH se adquirieron en estado sólido y con elevadas purzas (Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers): alfa-HCH (97,5%), beta-HCH (97,5%), gamma-HCH (98,6%) y delta-HCH (99,5%). Se prepararon patrones individuales de cada uno, a una concentración de 1.000 mg L^{-1} en acetona (Pestanal®, de Sigma-Aldrich). Se preparó un patrón mezcla de los cuatro isómeros, en acetona, a una concentración de 1 mg L^{-1} empleado en el procedimiento de contaminación artificial de las muestras de suelo (*spiking*) y preparación de los patrones cromatográficos.

La tabla 5.1 recoge los valores de propiedades físico-químicas seleccionadas, relevantes para este proceso: solubilidad en agua, coeficiente de reparto octanol-agua y constante de Henry (coeficiente de partición aire/agua).

Tabla 5.1. Propiedades físico-químicas y estructura espacial de los cuatro isómeros de HCH.

	S_{agua} (mg L ⁻¹) ^a	$\log K_{\text{ow}}$ ^b	H (atm m ³ mol ⁻¹) ^b	Estructura ^c
α -HCH	1,51	3,80	6,86E-06	
β -HCH	0,12	3,78	4,50E-07	
γ -HCH	6,27	3,72	3,50E-06	
δ -HCH	9,20	4,14	2,10E-07	

^a Paschke y Shüürmann (2000)

^b Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR (2005)

^c Srivastava y Shivanandappa (2009)

5.2.2 Preparación de las muestras de suelo

Se seleccionaron un total de 6 horizontes (3 superficiales y 3 subsuperficiales) de suelos naturales de Galicia. Los lugares de muestreo fueron seleccionados de acuerdo a los siguientes criterios: a) uso forestal del terreno, sin historial conocido de aplicación de pesticidas, y b) representatividad de distintos procesos edafogénicos que dan lugar a sistemas coloidales del suelo marcadamente diferentes. Las muestras A_{Pont} y B_{Pont} fueron tomadas de un horizonte A úmbrico y de un B cámbico de un Umbrisol cámbico (IUSS Working Group WRB, 2015) desarrollado sobre granito, recogido en el ayuntamiento de Teo (A Coruña). Las muestras A_{ACB} y B_{ACB} fueron recogidas de un horizonte A móllico y de un horizonte B espódico de un Podzol álbico formado sobre ortocuarcitas de la Serra do Xistral (Lugo). La muestra A_{And} corresponde a un horizonte superficial de un

Andosol úmbrico, y la muestra B_{Ferr} pertenece a un horizonte subsuperficial de un Ferralsol úmbrico, ambos formados sobre anfíbolitas y recogidos en el ayuntamiento de Boqueixón (A Coruña). Todas las muestras de suelo son de carácter ácido, baja capacidad de intercambio catiónico (CIC) y elevada saturación en Al del complejo de cambio, pero presentan un amplio intervalo de concentración de carbono orgánico (3,3 a 91,6 g kg⁻¹), de contenido de arcilla (2,2 a 32,3 %) y complejos de Al y Fe de distinta naturaleza (Tabla 5.2).

Las muestras de suelo se contaminaron con el patrón mezcla de los cuatro isómeros de HCH, en la dilución apropiada, hasta alcanzar una concentración de 10 ng g⁻¹ de cada contaminante, en consonancia con los niveles de referencia para HCHs en suelos establecidos en el RD 9/2005 para la protección de la salud humana.

El procedimiento de contaminación artificial (*spiking*) se realizó de la siguiente manera: en seis frascos de vidrio ámbar de 30 mL se introdujeron 5 gramos de cada una de las seis muestra de suelo, a las que se le añadieron 500 µL de una disolución 1:10 del patrón mezcla de HCHs, más una cantidad adicional de acetona para favorecer la mezcla (2-3 mL). Se agitaron los frascos y se dejó evaporar el disolvente. Se cerraron herméticamente con tapas provistas de septum PTFE/silicona y se mantuvieron en frigorífico hasta su análisis (3 h). El procedimiento de *spiking* se repitió para las muestras de suelo sometidas a envejecimiento, manteniéndolas en el frigorífico a 4 °C durante 14 días hasta su determinación (Esteve-Turrillas *et al.*, 2005).

Para el análisis, se preparó una suspensión (*slurry*) con 1 gramo de cada muestra de suelo (*spiking* fresco y envejecido, t₀ y t₁₄ respectivamente) y 2 mL de agua destilada, en viales VOA (*Volatile Organic Analyte*) de 20 mL (de Restek®). Cada muestra se analizó por triplicado. Esta relación suelo/agua promueve una buena homogeneización y agitación del *slurry* (Balseiro-Romero *et al.*, 2016).

Tabla 5.2. Propiedades generales de las muestras de suelo utilizadas para el ensayo de extractabilidad de plaguicidas

	A _{Pont}	B _{Pont}	A _{ACB}	B _{ACB}	A _{And}	B _{Ferr}
pH _{agua}	4,9	5,1	4,5	4,4	4,6	5,16
pH _{KCl}	3,8	4,0	3,1	3,5	4,35	4,11
C _{org} (g kg ⁻¹)	42,6	3,3	33,6	28,3	91,6	3,9
C:N	14,7	2,9	17,9	17,3	13,7	10,8
CIC _e ^a (cmol ⁺ kg ⁻¹)	2,0	1,2	3,8	23,1	1,5	3,2
%Arcilla	4,1	2,2	6,7	32,0	7,5	31,1
Fe _p ^b (g kg ⁻¹)	0,41	0,03	0,37	10,28	5,80	0,80
Fe _o ^c (g kg ⁻¹)	1,30	0,13	0,30	16,10	7,00	1,80
Fe _d ^d (g kg ⁻¹)	1,91	0,54	0,90	16,60	54,90	111,00
Al _p ^e (g kg ⁻¹)	0,16	0,09	0,58	5,20	11,90	1,40
Al _o ^f (g kg ⁻¹)	0,30	0,14	0,30	5,60	24,0	2,50

^a CIC_e: Capacidad de intercambio catiónico efectiva. Determinada por desplazamiento con NH₄Cl 1M (no tamponado). ^b Hierro extraído con pirofosfato sódico. ^c Hierro extraído con oxalato amónico. ^d Hierro extraído con ditionito-citrato. ^e Aluminio extraído con pirofosfato sódico. ^f Aluminio extraído con oxalato amónico.

5.2.3 Instrumental y metodología analítica

La instrumentación constó de un muestreador automático (*Combi PAL*, Agilent Technologies, California), donde se colocaron los viales con el *slurry* de cada muestra, una unidad para la extracción HS-SPME con horno y sistema de agitación, un cromatógrafo de gases modelo *450-GC* (Agilent Technologies), un inyector split/splitless con un liner para SPME de 0,75 mm de diámetro interno, y un espectrómetro de masas de trampa iónica modelo *220 MS* (Agilent Technologies), operando en modo masas/masas para la determinación de los isómeros de HCH. Para el control de la etapa de extracción HS-SPME se empleó el software *Cycle Composer* (Versión 1.5.4, de CTC Analytics AG, Suiza), y para la etapa GC/MS se usó el software *MS Workstation* (Versión 6.9.3, de Varian Inc., California).

Por las características de los isómeros de HCH se seleccionó una fibra de polaridad intermedia, una PDMS-DVB de 65 μm de espesor (Supelco, Sigma-Aldrich Corp.) que en otros trabajos se ha mostrado adecuada para la extracción de isómeros de HCH y otros plaguicidas organoclorados (Derouiche *et al.*, 2007; Fernández-Álvarez *et al.*, 2008; Mmualefe *et al.*, 2009; de Souza y Carasek, 2015; Gondo *et al.*, 2016).

Los parámetros del método HS-SPME fueron seleccionados para alcanzar la mayor respuesta analítica de los cuatro isómeros de HCH, de acuerdo a los trabajos de optimización realizados por varios autores. Se fijó una temperatura de extracción de 100 °C, para la que se alcanza la máxima extracción de isómeros de HCH utilizando la fibra PDMS-DVB (Fernández-Álvarez *et al.*, 2008; Gondo *et al.*, 2016); y un tiempo de extracción de 30 minutos (Doong y Liao, 2001; Fernández-Álvarez *et al.*, 2008), suficiente para alcanzar el equilibrio, con agitación a 500 rpm.

Antes de introducir la fibra en el vial, se dejó estabilizar el *slurry* (relación 1:2 suelo:agua) y el espacio de cabeza durante 5 minutos a la temperatura de 100 °C. Posteriormente, la fibra se expuso en el espacio de cabeza durante el tiempo de equilibrio, y después se desorbió a 270 °C (según indicación del fabricante) durante 5 minutos en el inyector cromatográfico en modo split 1:2.

Tras la desorción térmica, la fibra se somete a un proceso de limpieza en corriente de N_2 a una temperatura de 250 °C, para eliminar cualquier traza de los contaminantes.

La columna cromatográfica empleada fue una *FactorFour V5-ms EZ-Guard colum* (Agilent Technologies) de dimensiones 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . La temperatura de la columna se varió como sigue: 70 °C (durante 3,5 min), 11 °C min^{-1} hasta 180 °C, 4 °C min^{-1} hasta 250 °C y 25 °C min^{-1} hasta 320 °C (mantenidos durante 1 min). El gas portador empleado fue helio a un flujo constante de 1 mL min^{-1} . La temperatura de la línea de transferencia (punto de unión entre la columna y el detector) se fijó en 290 °C, mientras que la temperatura de la trampa iónica se mantuvo en 220 °C.

Para los patrones se introdujeron 2 mL de agua destilada, libre de contaminantes orgánicos, en los viales VOA, y se añadieron cantidades ascendientes de una dilución 1:10 del patrón mezcla (1 mg L^{-1}) de isómeros de HCH. Se prepararon, por duplicado, 4 patrones de 1, 5, 10 y 25 ng, con 10, 50, 100 y 250 μL de la dilución del patrón mezcla, respectivamente. Los patrones se prepararon en agua para evaluar el efecto matriz de los distintos tipos de suelos, lo que en este trabajo representará la retención potencial de isómeros de HCH de cada uno de ellos.

Los límites de detección (LOD) de cada analito se calcularon multiplicando la desviación estándar de los blancos ($n=5$) por 3, y dividiéndolos por la pendiente de la recta de calibración (Sierra *et al.*, 2009). La precisión del método se obtuvo a través de extracciones consecutivas de un patrón de 10 ng ($n=6$). En la Tabla 5.3 se muestran el rango de linealidad, coeficientes de regresión, límites de detección y precisión del método HS-SPME desarrollado.

Tabla 5.3. Rango lineal, coeficiente de regresión lineal (R^2), precisión y LOD para los isómeros de HCH analizados.

	Rango lineal (ng g^{-1})	R^2	Precisión (%RSD)	LOD (ng g^{-1})
a-HCH	1 - 25	0,990	13,35	0,386
b-HCH	1 - 25	0,992	6,94	0,417
d-HCH	1 - 25	0,993	7,28	0,004
g-HCH	1 - 25	0,991	13,26	0,219

5.2.4 Análisis estadístico

En análisis estadístico se llevó a cabo mediante el software *XLSTAT-Base*, Versión 2016.07 (de Addinsoft, New York), integrado en MS Excel®.

Los resultados de recuperación de los ensayos HS-SPME se sometieron a un análisis de la varianza (ANOVA), para evaluar, por un lado, la variabilidad de la recuperación de cada isómero entre los distintos suelos y, por otro, la variabilidad de la recuperación a distintos tiempos (t_0 y t_{14}). Para obtener una información más detallada de la diferencia entre las correspondientes medias, se utilizó el método de

comparaciones múltiples de Tuckey o método HSD (*Honestly Significant Difference*, en sus siglas en inglés), para un intervalo de confianza del 95%.

También se realizaron análisis de correlación lineal (Pearson, $\alpha=0,05$ y $\alpha=0,1$), entre los resultados de recuperación y las características físico-químicas de los suelos y las propiedades de los isómeros de HCH.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Recuperación de isómeros de HCH en suelos con contaminación reciente

En la Figura 5.2 se presentan los resultados obtenidos en los distintos suelos, analizados inmediatamente después de su contaminación, expresados en porcentaje de recuperación ($([C_{\text{extraída-libre}}]/[C_{\text{total-suelo}}]) \times 100$) para cada isómero de HCH.

Las cantidades de HCHs medidos en la fase libre han dado resultados de recuperación extremadamente variables entre los distintos tipos de muestras de suelo, oscilando desde el 7% hasta el 98%, con los valores más bajos en A_{And} y máximos en B_{Ferr}.

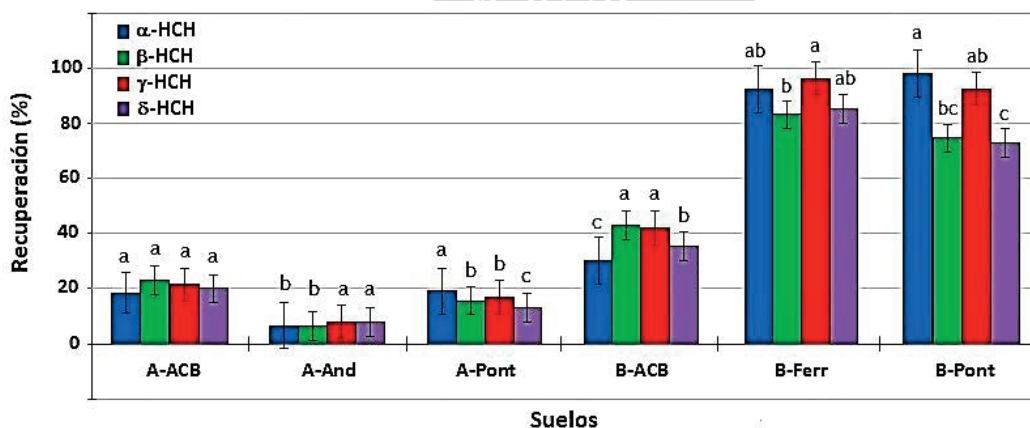


Figura 5.2. Recuperaciones medias (n=3), y error estándar, en muestras frescas de los distintos suelos de los isómeros de HCH. Distintas letras indican diferencias significativas según la prueba de Tuckey.

La variación de las recuperaciones responde, principalmente, al distinto contenido en materia orgánica de los suelos, lo que se refleja en las correlaciones encontradas con C_{org} para todos los isómeros de HCH (Tabla 5.4). Por otro lado, el incremento del pH_{agua} del suelo favorecería la recuperación de los compuestos, especialmente de α -, γ - y δ -HCH.

Tabla 5.4. Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre la recuperación de isómeros de HCH, en muestras frescas, y las propiedades de los suelos (n=6).

Variables	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
pH_{agua}	0,841**	0,700	0,760*	0,748*
pH_{KCl}	0,376	0,183	0,257	0,253
C_{org} (g kg^{-1})	-0,788*	-0,872**	-0,844**	-0,836**
C:N	-0,831**	-0,660	-0,738*	-0,689
$CICe$ (cmol ⁺ kg^{-1})	-0,156	0,036	-0,055	-0,050
%Arcilla	0,243	0,440	0,355	0,411
Fed (g kg^{-1})	0,361	0,392	0,387	0,457
Alp (g kg^{-1})	-0,441	-0,475	-0,462	-0,445
Alo (g kg^{-1})	-0,409	-0,485	-0,453	-0,437

Los valores en negrita son significativos para un $\alpha=0,1$ () y para un $\alpha=0,05$ (**)*

Las elevadas recuperaciones obtenidas en los suelos B_{Ferr} y B_{Pont} , con muy bajo contenido en C_{org} , indican que su capacidad de retención potencial de HCHs, en medio acuoso, es muy baja o prácticamente nula. El suelo B_{ACB} , con recuperaciones que rondan el 40%, muestra una capacidad de retención potencial intermedia entre el grupo formado por B_{Ferr} y B_{Pont} y el grupo de los horizontes superficiales, A_{ACB} , A_{And} y A_{Pont} . En estos tres últimos suelos, con recuperaciones entre el 7% y el 23% según el isómero, el A_{And} muestra la mayor capacidad de retención de isómeros de HCH en medio acuoso, por ser el suelo con mayor contenido en materia orgánica ($C_{org}=91,60$ g kg^{-1}).

En muestras con contaminación reciente, donde los contaminantes han tenido poco tiempo para interactuar con el suelo, se esperaría que el proceso de desorción de la matriz, y transferencia de los compuestos a la fase acuosa, fuese rápido y no limitase la recuperación (Oomen *et al.*, 2000; Abdulra'uf *et al.*, 2002). Sin embargo,

los resultados obtenidos ponen de manifiesto la enorme sensibilidad del sistema al efecto matriz, la elevada capacidad de la materia orgánica de los suelos para retener estos contaminantes en medio acuoso, y la alta afinidad de los isómeros de HCH por dicha materia orgánica.

Los resultados son coherentes con los mecanismos de interacción propuestos para los isómeros de HCH y los componentes del suelo. La interacción por reparto hidrofóbico, fundamentalmente con la materia orgánica del suelo, es el mecanismo de adsorción preferente para estos compuestos. Lo que ocurre en medio acuoso es que, la asociación hidrofóbica establecida repele a las moléculas de agua e impide la disolución de los compuestos adheridos. Esto es lo que ocurre en los suelos con alto contenido en C_{org} (A_{ACB} , A_{And} , y A_{Pont}). En ausencia de materia orgánica (B_{Ferr} y B_{Pont}), la presencia de cierto potencial positivo sobre átomos de hidrógeno de los isómeros de HCH (Zhu et al., 2011; Durimel et al., 2015), permite a estos compuestos establecer interacciones electrostáticas con la fracción mineral del suelo, cargada negativamente, en función de la configuración tridimensional de cada isómero. En medio acuoso, la elevada constante dieléctrica del agua consigue romper estos enlaces electrostáticos y liberar los compuestos retenidos.

Para B_{ACB} , con C_{org} cercano a A_{ACB} o A_{Pont} , el mecanismo de interacción propuesto también fue el reparto hidrofóbico aunque, en este caso, la distinta naturaleza de la materia orgánica provoca una ligera disminución de la capacidad de retención. En estudios sobre estabilización de materia orgánica en horizontes espódicos, como lo es B_{ACB} , se indica la importancia del contenido en sustancias húmicas en dichos horizontes (ácidos fúlvicos, húmicos y huminas), aunque esto no es determinante de la recalcitrancia del complejo (Bonifacio *et al.*, 2013), que está más influida por el efecto protector de los minerales de arcilla (Favilli *et al.*, 2008). Además, se señala que los ácidos fúlvicos, más hidrófilos y polares que los ácidos húmicos, son resistentes a la oxidación y su proporción aumenta a medida que evoluciona el proceso de podzolización (Bonifacio *et al.*, 2013). Por otro lado, Leenheer (1980) atribuyó el incremento del porcentaje de ácidos húmicos en horizontes espódicos a las pérdidas por lixiviación preferencial de los ácidos

fúlvicos, que fueron detectados posteriormente en las aguas superficiales. Con estas premisas, y considerando las condiciones en las que se realizó el ensayo HS-SPME en este trabajo (*slurry* suelo-agua, en agitación y a 100 °C), es probable que parte de la materia orgánica de B_{ACB} pueda haber pasado a la fase acuosa y, con ella, los isómeros de HCH que estuviesen adheridos, incrementándose la recuperación.

5.3.2 Efecto del envejecimiento sobre la recuperación de isómeros de HCH

La Figura 5.3 muestra las recuperaciones obtenidas para cada isómero de HCH, expresadas en porcentaje, tras el análisis de las muestras de suelo contaminadas artificialmente y sometidas a un proceso de envejecimiento de 14 días.

Los resultados varían desde un 5% hasta un máximo del 95% (Figura 5.3), y se encontraron diferencias significativas con las recuperaciones obtenidas para las muestras con contaminación reciente (Tabla 5.5), salvo en A_{And} donde la retención fue prácticamente total e instantánea a t₀.

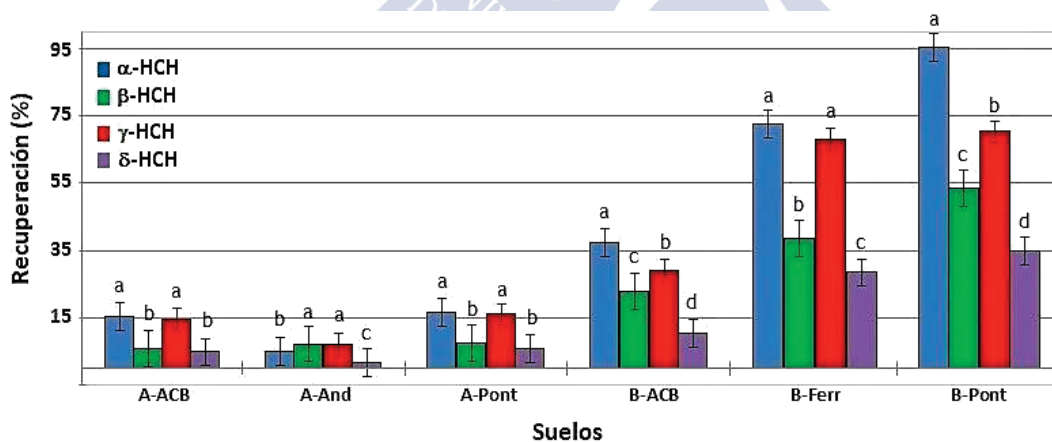


Figura 5.3. Recuperaciones medias (n=3), y error estándar, en muestras envejecidas de los distintos suelos para los isómeros de HCH.

Tabla 5.5. Comparación entre las recuperaciones medias de muestras frescas (t0, n=3) y muestras envejecidas (t14, n=3), expresadas en porcentaje.

	A-ACB		A-And		A-Pont		B-ACB		B-Ferr		B-Pont	
	t0	t14	t0	t14	t0	t14	t0	t14	t0	t14	t0	t14
α -HCH	19	15**	7	5	19	17**	30	37**	92	73**	98	95
β -HCH	23	6**	6	7	16	7**	43	23**	83	39**	75	53**
γ -HCH	21	15**	8	7	17	16**	42	29**	97	68**	93	70**
δ -HCH	20	5**	8	2**	13	6**	35	10**	85	28**	73	35**

Los valores en negrita son significativos para un $\alpha=0,05$ (**) según la prueba de Tuckey, respecto a la recuperación en t0.

Considerando el valor medio de recuperación para el sumatorio de los cuatro isómeros ($\Sigma\text{HCH}=\alpha\text{-HCH}+\beta\text{-HCH}+\gamma\text{-HCH}+\delta\text{-HCH}$), el efecto del envejecimiento en la preparación de las muestras, *ageing* en su terminología inglesa, conduce a una disminución de las recuperaciones que, según el tipo de suelo, van desde un 29% (A_{And} y A_{Pont}) hasta un 51% (A_{ACB}) (Figura 5.4), siendo dicho descenso más acusado en el caso de los isómeros β - y δ -HCH (Tabla 5.5).

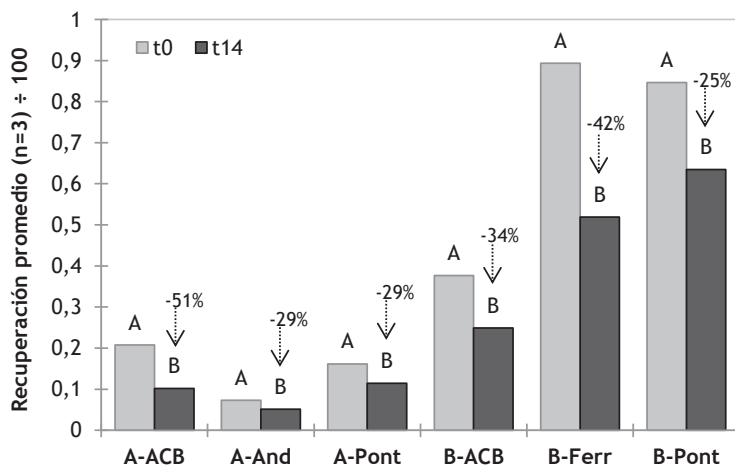


Figura 5.4. Comparación de la recuperación media del ΣHCH en los distintos suelos, entre muestras frescas (t0) y muestras envejecidas (t14), y porcentaje de disminución. Distintas letras indican diferencias significativas según la prueba de Tuckey.

La disminución observada en la recuperación de los isómeros de HCH en las muestras envejecidas, se traduce en un incremento de la retención en todos los

suelos. La materia orgánica sigue siendo el componente del suelo que justifica la mayor parte de la retención pero, en su ausencia, la retención en la fase mineral también es significativa a t14, observándose en este tiempo un descenso de un 42% de la recuperación en B_{Ferr} . Las correlaciones obtenidas entre las recuperaciones de todos los isómeros y C_{org} , y también con C:N (Tabla 5.6), fueron significativas. La influencia del pH_{agua} mantiene la misma tendencia que en el caso de las muestras frescas, debido a las mayores recuperaciones obtenidas en B_{Ferr} y B_{Pont} con niveles de pH más elevados.

Tabla 5.6. Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre la recuperación de isómeros de HCH, en muestras envejecidas, y las propiedades de los suelos (n=6).

Variables	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
pH_{agua}	0,748**	0,710	0,795**	0,810**
pH_{KCl}	0,242	0,320	0,286	0,301
C_{org} (g kg ⁻¹)	-0,833*	-0,761**	-0,837*	-0,812*
C:N	-0,829*	-0,850*	-0,785**	-0,851*
CICe (cmol ⁺ kg ⁻¹)	-0,063	-0,023	-0,097	-0,161
%Arcilla	0,200	0,213	0,290	0,172
Fed (g kg ⁻¹)	0,192	0,208	0,345	0,262
Alp (g kg ⁻¹)	-0,484	-0,365	-0,479	-0,482
Alo (g kg ⁻¹)	-0,474	-0,361	-0,461	-0,451

Los valores en negrita son significativos para un $\alpha=0,05$ (*) y para un $\alpha=0,1$ (**)

Durante el envejecimiento de las muestras, los isómeros de HCH difunden hacia el interior del suelo produciéndose un efecto de “secuestro” por parte de la matriz (Gevao *et al.*, 2000) que, junto con las interacciones hidrofóbicas capa a capa, limitan la accesibilidad del agua. A pesar de que la materia orgánica es el elemento fundamental en la retención de los isómeros, el efecto *ageing* es muy significativo en B_{Ferr} , cuyo elevado contenido en arcillas le confiere una textura fina y poco porosa al suelo, dificultando el acceso del agua a los sitios remotos de la matriz donde los compuestos han difundido.

Las relaciones observadas entre las recuperaciones en los distintos suelos y las propiedades físico-químicas de los isómeros fueron significativas para la constante

de Henry (H), en general (Tabla 5.7), indicando que una mayor facilidad de transferencia de los analitos a la fase vapor favorecerá la recuperación de dichos compuestos. Por otro lado, se observó una correlación significativa entre K_{ow} y las recuperaciones en el suelo con mayor contenido en materia orgánica (A_{And}) ($r=-9,35$, $\alpha<0,1$), manteniéndose cierta tendencia con el resto de los suelos, en coherencia con su interpretación física (una mayor hidrofobicidad de los compuestos favorecerá la afinidad con la materia orgánica y, en consecuencia, una menor recuperación). Con la solubilidad en agua no se encontró ninguna correlación con las recuperaciones, viéndose afectada probablemente por el efecto *ageing*.

Tabla 5.7. Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre las propiedades físico-químicas de los isómeros de HCH y las recuperaciones obtenidas muestras envejecidas de los distintos suelos (n=4).

Variables	A_{ACB}	A_{And}	A_{Pont}	B_{ACB}	B_{Ferr}	B_{Pont}
S_{agua} (mg L ⁻¹)	-0,206	-0,639	-0,238	-0,625	-0,311	-0,534
$\log K_{ow}$	-0,655	-0,935**	-0,694	-0,815	-0,728	-0,691
H (atm m ³ mol ⁻¹)	0,924**	0,154	0,913**	0,897	0,921**	0,964*

Los valores en negrita son significativos para un $\alpha=0,05$ (*) y para un $\alpha=0,1$ (**)

El efecto *ageing* es muy significativo tanto para el isómero δ -HCH como para β -HCH, ambos con los valores más bajos para la constante de Henry de los cuatro isómeros (Tabla 5.1). El descenso más significativo en las recuperaciones de los dos isómeros se produce en B_{Ferr} y B_{Pont} (Tabla 5.5). El mecanismo de interacción electrostática entre β -HCH y la fracción mineral del suelo, además del reparto hidrofóbico, fue demostrada por Durimel *et al.* (2015) y atribuida a la distribución espacial en axial de todos sus hidrógenos. El isómero delta tiene una estructura tridimensional más parecida a beta que a los otros dos isómeros, con 5 de sus 6 hidrógenos en posición axial. Aunque es muy difícil de predecir el comportamiento del isómero δ -HCH por su configuración espacial, es posible que su estructura le permita también establecer interacciones con los componentes minerales del suelo de tipo electrostático y, a pesar de que estos enlaces son fácilmente atacables por el agua, el efecto de *secuestro* por la matriz atenuaría su poder disolvente.

Para los isómeros α - y γ -HCH la disminución de la recuperación por efecto del envejecimiento es más moderada. Este hecho, de no poder atribuirse a ninguna propiedad físico-química diferenciada, pudiera tener que ver con la configuración tridimensional de ambos isómeros y una mayor dificultad para la penetración en el seno de la matriz durante el tiempo de envejecimiento.

La influencia del *ageing* sobre la respuesta del sistema se puede explicar en términos cinéticos: en las muestras envejecidas, la velocidad de desorción (desde el suelo al agua) es muy lenta, al estar afectada por el efecto de “secuestro” y las interacciones hidrofóbicas con la matriz; por tanto, el proceso de adsorción-desorción en la matriz del suelo controlará la cantidad de compuesto libre en la disolución, y constituye el factor limitante de la recuperación (extracción) de los isómeros de HCH.

5.4. CONCLUSIONES

Las grandes diferencias de recuperación observadas entre suelos de distintas características físico-químicas ponen de manifiesto la elevada sensibilidad del método al efecto matriz, lo que fue utilizado para evaluar la retención potencial en medio acuoso de isómeros de HCH en suelos naturales.

El contenido en carbono orgánico de los suelos resultó la componente determinante para la retención de los isómeros de HCH, debido a la hidrofobicidad de estos compuestos. En los suelos con elevado contenido en materia orgánica los isómeros de HCH se mantienen fuertemente retenidos en la matriz, aunque la naturaleza de la materia orgánica, su polaridad y su solubilidad, influye en la movilización de los isómeros de HCH. Los suelos con bajo contenido en materia orgánica apenas mostraron capacidad de retención de isómeros de HCH, de forma que, en medio acuoso, los contaminantes se encontrarán libres en la fase disuelta del suelo, biodisponibles y con riesgo de lixiviar a través del perfil hacia zonas más profundas o aguas subterráneas.

En general, β -HCH y δ -HCH fueron los isómeros que más se retuvieron en los distintos suelos, lo que se atribuye a su configuración tridimensional y a su capacidad para establecer interacciones electrostáticas con los componentes del suelo, adicionalmente al mecanismo de reparto hidrofóbico. Por su parte, α -HCH y γ -HCH se mostraron, globalmente, como los isómeros más móviles en medio acuoso.

El análisis de muestras contaminadas artificialmente y envejecidas durante un periodo de 14 días, ha demostrado que la retención de los isómeros de HCH en el suelo se incrementa con el efecto *ageing*. La difusión de los isómeros a lugares remotos de la matriz, dominada por materia orgánica o fracción mineral, dificulta el acceso del agua y su poder disolvente.

La coherencia de los resultados obtenidos, indica que el uso del método HS-SPME desarrollado resolvió el objetivo propuesto y permite evaluar la retención potencial de isómeros de HCH en suelos naturales y, en consecuencia, estimar la fracción móvil (disuelta) de estos compuestos.

5.5. REFERENCIAS

Abdulra'uf, L.; Hammed, W.; Tan, G. 2012. SPME Fibers for the Analysis of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables: A Review. *Critical Reviews In Analytical Chemistry* 42 (2), 152-161.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2005. Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma-, and delta-hexachlorocyclohexane. U.S. Department of Health and Human Services. Georgia, Atlanta.

Balseiro-Romero, M.; Monterroso, C. 2013. A Headspace-Analysis Approach to Assess the Sorption of Fuel Volatile Compounds by Soils. *Soil Science Society of America Journal* 77 (3), 800-808.

- Balseiro-Romero, M.; Chaves-Padín, R.; Monterroso, C. 2016. Development and optimization of headspace and headspace-solid phase microextraction for the determination of volatile fuel compounds in environmental samples. *Spanish Journal of Soil Science* 6 (3), 230-243.
- Biggar, J.; Riggs, R. 1974. Apparent solubility of organochlorine insecticides in water at various temperaturas. *Hilgardia* 42 (10), 383-391.
- Bonifacio, E.; Catoni, M.; Falsone, G.; Said-Pullicino, D.; Celi, L. 2013. Evolution of Surface properties and organic matter stabilisation in podzolic B horizons as assessed by nitrogen and phosphate sorption. *Biology and Fertility of Soils* 49, 505-516.
- Bronner, G.; Goss, K.U. 2011. Sorption of organic chemicals to soil organic matter: Influence of soil variability and pH dependence. *Environmental Science Technology* 45, 1307–1312.
- Caicedo, P.; Schröder, A.; Ulrich, N.; Schröter, U.; Paschke, A.; Schüürmann, G.; Ahumada, I.; Richter, P. 2011. Determination of lindane leachability in soil–biosolid systems and its bioavailability in wheat plants. *Chemosphere* 84, 397–402.
- Carvalho, P.; Rodrigues, P.; Alves, F.; Evangelista, R.; Basto, M.; Vasconcelos, T. 2008. An expeditious method for the determination of organochlorine pesticides residues in estuarine sediments using microwave assisted pre-extraction and automated headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 76, 1124-1129.
- Chang Chien, S.W.; Chen, C.Y.; Chang, J.H.; Chen, S.H.; Wang, M.C.; Mannepalli, M.R. 2010. Sorption of toluene by humic acids derived from lake sediment and mountain soil at diferent pH. *Journal of Hazardous Materials* 177, 1068–1076.
- Derouiche, A.; Driss, M.; Morizur, J.; Taphanel, M. 2007. Simultaneous analysis of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water by headspace

- solid-phase microextraction with gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1138, 231–243.
- de Souza, C.; Carasek, E. 2015. Determination of organochlorine pesticides in leather by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Scientia Chromatographica* 7 (2), 117-123.
- Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2000. Decisión 2000/801/CE, relativa a la no inclusión del lindano en el anexo I de la Directiva 91/414/CEE del Consejo y a la retirada de las autorizaciones de los productos fitosanitarios que contengan esta sustancia activa. DOUE núm. L 324, de 21 de diciembre de 2000.
- Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE). 2004. Reglamento (CE) 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril de 2004, sobre contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la Directiva 79/117/CEE. DOUE núm. L 158, de 30 de abril de 2004.
- Doong, R.; Liao, P. 2000. Determination of organochlorine pesticides and their metabolites in soil samples using headspace solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A* 918, 177-188.
- Durimel, A.; Passé-Coutrin, N.; Jean-Marius, C; Gadiou, R.; Enriquez-Victorero, C.; Hernández-Valdés, D.; Jauregui-Haza, U.; Gaspard, S. 2015. Role of acidic sites in beta-hexachlorocyclohexane (b-HCH) adsorption by activated carbons: molecular modelling and adsorption–desorption studies. *Royal Society of Chemistry* 5, 85153–85164.
- Durović, R.; DorDević, T.; Šantrić, L.; Gašić, S.; Ignjatović, L. 2010. Headspace solid phase microextraction method for determination of triazine and organophosphorus pesticides in soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 45 (7), 626-632.

- Esteve-Turrillas, F.; Scott, W.; Pastor, A.; Dean, J. 2005. Uptake and bioavailability of persistent organic pollutants by plants grown in contaminated soil. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 1093 – 1098.
- Favilli, F.; Egli, M.; Cherubini, P.; Sartori, G.; Haerberli, W.; Delbos, E. 2008. Comparison of different methods of obtaining a resilient organic matter fraction in Alpine soils. *Geoderma* 145, 355-369.
- Fernández-Álvarez, M.; Llompart, M.; Lamas, P.; Lores, M.; García-Jares, C.; Cela, R.; Dagnac, T. 2008. Simultaneous determination of traces of pyrethroids, organochlorines and other main plant protection agents in agricultural soils by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1188, 154-163.
- Gevao, B.; Semple, K.T.; Jones, K.C. 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* 108, 3-14.
- Gondo, T.; Mmualefe, V.; Okatch, H. 2016. Employing Solid Phase Microextraction as Extraction Tool for Pesticide Residues in Traditional Medicinal Plants. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, article ID 2890219, 11 pp. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/2890219>
- Gustafson, D. 1988. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8, 339-357.
- Hu, W.; Wang, T.; Khim, J.; Luo, W.; Jiao, W.; Lu, Y.; Naile, J.; Giesy, J. 2010. Organochlorine pesticides (HCHs and DDTs) in soils along the north coastal areas of the Bohai Sea, China. *Journal of Chemistry And Ecology* 26 (5), 339-352.
- Huang, D-J.; Wang, S-Y.; Chen H-C. 2004. Effects of the endocrine disrupter chemicals chlordane and lindane on the male green neon shrimp (*Neocaridina denticulata*). *Chemosphere* 57, 1621–1627.

- IUSS Working Group WRB, 2015. Base referencial mundial del recurso suelo 2014, Actualización 2015. Sistema internacional de clasificación de suelos para la nomenclatura de suelos y la creación de leyendas de mapas de suelos. Informes sobre recursos mundiales de suelos 106. FAO, Roma.
- Kenessov, B.; Koziel, J.; Bakaikina, N.; Orazbayeva, D. 2016. Perspectives and challenges of on-site quantification of organic pollutants in soils using solid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry* 85 (6), 111–122.
- Leenheer, J. 1980. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon River Basin. *Acta Amazonica* 10 (3), 513-526.
- Ministerio de Medio Ambiente (MMA). 2007. Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo y el Reglamento 850/2004, sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Subdirección General de Calidad del Aire y Prevención de Riesgos. Madrid.
- Mmualefe, L.; Torto, N.; Huntsman-Mapila, P.; Mbongwe, B. 2009. Headspace solid phase microextraction in the determination of pesticides in water samples from the Okavango Delta with gas chromatography-electron capture detection and time-of-flight mass spectrometry. *Microchemical Journal* 91, 239–244.
- Oomen, A.; Mayer, P.; Tolls, J. 2000. Nonequilibrium solid-phase microextraction for determination of the freely dissolved concentration of hydrophobic organic compounds: matrix effects and limitations. *Anal Chem* 72 (13), 2802-2808.
- Paschke, A.; Schüürmann, G. 2000. Concentration dependence of the octanol/water partition coefficients of the hexachlorocyclohexane isomers at 25 °C. *Chemical Engineering & Technology* 23, 666-670.
- Prokop, Z.; Nečasová, A.; Klánová, J.; Čupr, P. 2016. Bioavailability and mobility of organic contaminants in soil: new three-step ecotoxicological evaluation. *Environmental Science Pollutant Research* 23 (5), 4312-4319.

- Rodríguez, B. 2009. Movilidad, biodisponibilidad y degradación inducida de isómeros de hexaclorociclohexano (HCH) en suelos contaminados. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, A Coruña. España.
- Serrano, A.; Gallego, M. 2006. Sorption study of 25 volatile organic compounds in several Mediterranean soils using headspace-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1118, 261-270.
- Sierra, I.; Gómez, S.; Pérez, D.; Morante, S. 2009. *Análisis Instrumental (Volumen 1)*. Netbiblo S.L., A Coruña, España. ISBN:978-84-9745-377-6.
- Singal, A.; Thami, GP. 2006. Lindane neurotoxicity in childhood. *American journal of therapeutics* 13 (3), 277-80.
- Srivastava, A.; Shivanandappa, T. 2009. Stereospecificity in the cytotoxic action of hexachlorocyclohexane isomers. *Chemico-Biological Interactions* 183 (1), 34-39.
- Tao, S.; Guo, L.; Wang, X.; Liu, W.; Ju, T.; Dawson, R.; Cao, J.; Xu, F.; Li, B. 2004. Use of sequential ASE extraction to evaluate the bioavailability of DDT and its metabolites to wheat roots in soils with various organic carbon contents. *Science of the Total Environment* 320 (1), 1-9.
- Wauchope, R.; Yeh, S.; Linders, J.; Kloskowski, R.; Tanaka, K.; Rubin, B.; Katayama, A.; Kördel, W.; Gerstl, Z.; Lane, M.; Unsworth, J. 2002. Review. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science* 58, 419-445.
- Zhang, N.; Yang, Y.; Tao, S.; Liu, Y.; Shi, K-L. 2011. Sequestration of organochlorine pesticides in soils of distinct organic carbon content. *Environmental Pollution* 159, 700-705.
- Zhu, X.; Ding, G.; Levy, W.; Jakobi, G.; Offenthaler, I.; Moche, W.; Weiss, P.; Schramm, K. 2011. QSPR study about sampling rates of semipermeable

membrane devices for monitoring of organochlorine pesticides in Alps air.
Chinese Science Bulletin 18, 1887-1889.



Capítulo 6

Aplicación de la técnica de Dinámica de Sistemas para simular el transporte de contaminantes orgánicos persistentes en suelos.

Resumen

Los contaminantes orgánicos persistentes se incluyen dentro de los contaminantes más peligrosos liberados al medio ambiente por la actividad humana. Debido a su resistencia a la degradación (química, biológica o fotolítica), es importante evaluar el destino y los riesgos ambientales de la transferencia de estos contaminantes entre los diferentes compartimentos ambientales. La dinámica de sistemas facilita la representación de sistemas complejos y el análisis de su comportamiento dinámico. Esta técnica proporciona una representación muy visual de la estructura del sistema y de las relaciones existentes entre los diversos compartimentos ambientales, parámetros y variables, facilitando la comprensión del comportamiento del sistema. En el presente trabajo, se modelizó el transporte de γ -hexaclorociclohexano (lindano) en un suelo contaminado utilizando el software de simulación Vensim®. Los resultados muestran una disminución gradual del contenido de lindano en el suelo durante un período de simulación de 10 años. La ruta más importante que influyó en la variación de la concentración del contaminante fue la degradación bioquímica, seguida de la infiltración y de la dispersión hidrodinámica. El modelo se mostró muy sensible al parámetro de la vida media del contaminante, cuyo valor depende de las condiciones ambientales y afecta directamente a la degradación bioquímica.



6.1. INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas organoclorados son compuestos orgánicos persistentes (COPs) que han sido identificados en distintas matrices ambientales por todo el mundo. Los suelos son un importante sumidero de COPs, especialmente de estos plaguicidas, debido a su baja solubilidad y volatilidad, así como a su fuerte adsorción por la materia orgánica del suelo (Zhang *et al.*, 2011). Uno de los plaguicidas organoclorados comúnmente utilizado en la agricultura fue el gamma-hexaclorociclohexano (lindano), hoy obsoleto.

Para simular el destino de los plaguicidas en el medio ambiente se han desarrollado distintos modelos matemáticos (Koziol y Pudykiewicz, 2001; Li *et al.*, 2002; Ao *et al.*, 2009). Los modelos que simulan el movimiento de los plaguicidas en el suelo son complejos y tienen en cuenta diversos procesos, incluyendo lixiviación, adsorción, degradación, escorrentía superficial, asimilación por las plantas y volatilización (Chu y Mariño, 2007; Köhne *et al.*, 2009;). Por otra parte, la resolución numérica de estos modelos supone un gran esfuerzo debido a la complejidad matemática y a la necesidad de conocimientos de programación. En este sentido, los entornos de modelización visual, basados en la dinámica de sistemas, han mejorado enormemente la accesibilidad a estas herramientas de modelización (Muetzelfeldt y Massheder, 2003).

La dinámica de sistemas fue diseñada para comprender modelos complejos y evaluar las relaciones entre la estructura de un sistema y su comportamiento con el tiempo (Ford, 2009). La técnica se basa en la formulación del sistema en términos de ecuaciones diferenciales ordinarias, representándolo gráficamente a través de sencillos bloques de stocks y flujos que forman bucles de retroalimentación. El desarrollo de software accesible (p. ej., Dynamo, Stella, PowerSim, Vensim) ha popularizado estas técnicas de modelización en numerosos campos de investigación (Ford, 2009).

El objetivo del presente trabajo es entender el comportamiento de un contaminante orgánico persistente en el sistema suelo-planta, evaluando las rutas y

parámetros críticos en la disipación del contaminante. Para este fin, se eligió la técnica de dinámica de sistemas y se implementó el modelo en el software Vensim® (Ventana Systems, 2007), por su capacidad, rendimiento y facilidad de uso.

6.2. METODOLOGÍA

6.2.1 Descripción del modelo conceptual

Este trabajo se basa en un modelo unidimensional desarrollado por Chu y Mariño (2004), para la zona no saturada, que asume flujo vertical a través del perfil del suelo. El modelo conceptual se estructuró dividiendo el perfil del suelo en tres zonas: superficie, zona de raíces y zona profunda (Figura 6.1).

El modelo tienen en cuenta los siguientes procesos: a) advección, es decir, movimiento pasivo de solutos disueltos en el agua; b) difusión, o movimiento de las moléculas debido a la existencia de gradientes de concentración; c) dispersión, derivada de las variaciones de la velocidad de flujo en el medio poroso; d) adsorción, o acumulación del compuesto en la interfase entre una superficie sólida y la disolución; e) degradación, o ruptura de la estructura molecular del contaminante; f) volatilización, o transferencia del contaminante a la fase vapor; y g) absorción radicular, la cual está afectada por la evapotranspiración.

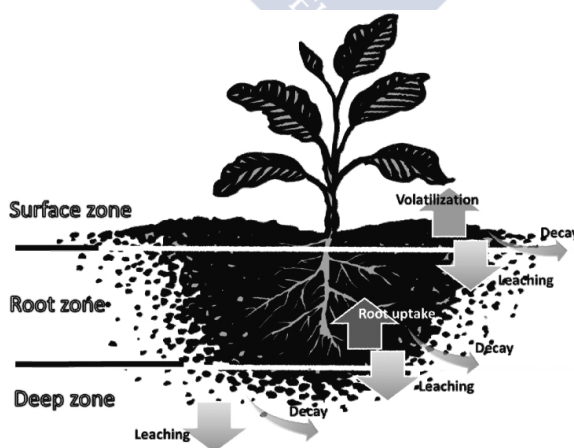


Figura 6.1. Modelo conceptual del transporte del contaminante en el suelo.

6.2.2 Expresión matemática del transporte del contaminante

La expresiones matemáticas se basan en la resolución de un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, que describen el movimiento del agua en un medio poroso (gobernado por la ecuación de Richards) y el movimiento del contaminante (gobernado por el modelo de transporte advectivo-dispersivo). La variación de la concentración del contaminante considera, por tanto, fenómenos de transporte, pero también otros procesos de eliminación, tales como la degradación bioquímica del contaminante o la absorción por las raíces.

El modelo propuesto por Chu y Mariño (2004) asume lo siguiente: a) principio de mezcla completa del soluto; b) transporte en condiciones isotérmicas; c) equilibrio lineal del proceso de adsorción-desorción del contaminante; d) coeficiente lineal de distribución líquido-vapor, basado en la Ley de Henry; y e) constante de degradación de primer orden para el contaminante. La concentración varía no solo con el tiempo, sino también en el espacio, resultando un modelo de ecuaciones diferenciales parciales.

La expresión matemática del modelo es la siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{\theta + \rho K_d + aK_H} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \left[aD_g \frac{\partial (K_H C)}{\partial z} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta D_l \frac{\partial C}{\partial z} \right] - \frac{\partial (qC)}{\partial z} - FS \cdot C - \frac{aD_g^a K_H}{d \cdot z_v} C - (\theta + \rho K_d + aK_H) k_s C + M(z, t) \right\} \quad (6.1)$$

C =concentración del contaminante en la disolución del suelo [ML^{-3}]; θ =contenido volumétrico de agua del suelo [L^3L^{-3}]; a =contenido volumétrico de aire del suelo [L^3L^{-3}]; ρ =densidad aparente del suelo [ML^{-3}]; K_d =coeficiente de reparto [L^3M^{-1}]; K_H =constante de Henry (adimensional); D_g =coeficiente de difusión del contaminante en la fase vapor [L^2T^{-1}]; D_l =coeficiente de dispersión del contaminante en la fase disuelta [L^2T^{-1}]; D_g^a =coeficiente de difusión de la fase vapor del contaminante en aire libre [L^2T^{-1}]; q =flujo de agua o velocidad media de flujo

$[LT^{-1}]$; k_5 =constante de degradación de primer orden del contaminante $[T^{-1}]$; d =espesor de la capa límite de aire $[L]$, para el que se emplea el valor sugerido por Jury *et al.* (1991) de 5 mm; z_v =profundidad de la zona superficial considerada para la volatilización, $[L]$; S =tasa de asimilación de agua por la planta $[L^3L^3T^{-1}]$; F =factor de concentración para la corriente de transpiración (adimensional); y $M(z, t)$ =término de carga o entrada de contaminante $[ML^3T^{-1}]$.

En el presente trabajo, se completó el modelo propuesto por Chu y Mariño (2004) introduciendo la influencia del contenido en materia orgánica de los suelos sobre el coeficiente de reparto (K_d) y la densidad del suelo (ρ). Esto permitió una mejor adaptación del modelo para evaluar el comportamiento de los COPs en diferentes tipos de suelos.

6.2.3 Construcción del modelo con el software Vensim® y resolución matemática

Para adecuar la ecuación (6.1) a un modelo de Dinámica de Sistemas, las derivadas fueron reformuladas con respecto al espacio por aproximación numérica, dejando el modelo derivado sólo con respecto al tiempo. La variable stock, para cada zona del perfil del suelo, representa la concentración del contaminante en la fase disuelta, con diferentes flujos entrando o saliendo como se simboliza en la Figura 6.1 y se detalla en la Figura 6.2.

Los gradientes y derivadas segundas con respecto al espacio, que varían de forma dinámica a medida que se resuelve el modelo, se reformularon mediante una serie de Taylor truncada en el segundo término. Sustituyendo las derivadas espaciales de la ecuación (6.1) con la aproximación de Taylor, y considerando que todos los parámetros permanecen constantes en cada zona, la ecuación diferencial resultante es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{\theta + \rho K_d + aK_H} & \left[aD_g K_H \frac{C(z+h) - 2C(z) + C(z-h)}{(\Delta z/2)^2} \right. \\ & + \theta D_l \frac{C(z+h) - 2C(z) + C(z-h)}{(\Delta z/2)^2} - q \frac{C(z+h) - C(z-h)}{\Delta z} - FS \\ & \left. \cdot C - \frac{aD_g^a K_H}{d \cdot \Delta z_v} C - (\theta + \rho K_d + aK_H) k_s C + M(z, t) \right] \end{aligned} \quad (6.2)$$

Para una mayor simplicidad a la hora de representar gráficamente el modelo en Vensim®, se optó por agrupar parámetros del siguiente modo:

$$R = \theta + \rho K_d + aK_H \quad (6.3)$$

$$ELV = \frac{aD_g K_H}{(\Delta z/2)^2} \quad (6.4)$$

$$ESL = \frac{\theta D_l}{(\Delta z/2)^2} \quad (6.5)$$

R es el factor de retardo, ELV representa el equilibrio líquido-vapor del contaminante y ESL el equilibrio líquido-sólido. Substituyendo estos grupos de variables en la ecuación (6.2), se obtiene la ecuación que se usó para construir el modelo en Vensim®:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = & \left[\frac{ELV}{R} \frac{C(z+h) - 2C(z) + C(z-h)}{(\Delta z/2)^2} + \frac{ESL}{R} \frac{C(z+h) - 2C(z) + C(z-h)}{(\Delta z/2)^2} \right. \\ & \left. - \frac{q}{R} \frac{C(z+h) - C(z-h)}{\Delta z} - \frac{FS}{R} \cdot C - \frac{aD_g^a K_H}{R \cdot d \cdot \Delta z_v} C - k_s C + \frac{M(z, t)}{R} \right] \end{aligned} \quad (6.6)$$

La ecuación (6.6) representa distintos fenómenos de transporte y rutas de intercambio del contaminante entre diferentes medios o fases, como se muestra en las siguientes ecuaciones, con la denominación empleada en Vensim®:

$$evapor = \frac{ELV}{R} \frac{C(z+h) - 2C(z) + C(z-h)}{(\Delta z/2)^2} \quad (6.7)$$

$$disp = \frac{ESL}{R} \frac{C(z+h) - 2C(z) + C(z-h)}{(\Delta z/2)^2} \quad (6.8)$$

$$flow = \frac{q}{R} \frac{C(z+h) - C(z-h)}{\Delta z} \quad (6.9)$$

$$root\ uptake = \frac{FS}{R} \cdot C \quad (6.10)$$

$$volat = \frac{aD_a K_H}{R \cdot d \cdot \Delta z_v} C \quad (6.11)$$

$$decaydis = k_s C \quad (6.12)$$

$$load = \frac{M(z,t)}{R} \quad (6.13)$$

La ecuación (6.6) se adaptó a cada zona del perfil, considerando los procesos que tienen lugar en una de ellas:

- Zona Superficial:

$$\frac{\partial(C_{surf})}{\partial t} = [evapor\ surf + dispsurf + load - flow1 - volat - decaydis\ surf] \quad (6.14)$$

- Zona de raíces:

$$\frac{\partial(C_{roots})}{\partial t} = [evapor\ roots + disproots + flow1 - flow2 - root\ uptake - decaydis\ roots] \quad (6.15)$$

- Zona profunda:

$$\frac{\partial(C_{deep})}{\partial t} = [evapor\ deep + dispdeep + flow2 - output - decaydis\ deep] \quad (6.16)$$

Para poder aplicar la serie de Taylor, a cada iteración n , son necesarios tres valores de concentración del contaminante, para cada zona, a partir de la iteración $n-1$: $C(z-h)$, $C(z)$ y $C(z+h)$. Se tomó $C(z)$ como el valor central de cada zona (stock), mientras que los valores superiores $C(z-h)$ e inferiores $C(z+h)$ se aproximaron a través de una interpolación ponderada de las concentraciones de zonas vecinas. Las concentraciones límite, superior e inferior, también se calcularon por extrapolación de la concentración del contaminante en las zonas superficial y profunda, dada la existencia de relación lineal entre las concentraciones a lo largo del perfil, que se mantuvo durante todo el período de simulación. En el Apéndice B, se presenta la información detallada de la construcción del modelo en Vensim®.

El diagrama del modelo construido con el software Vensim® (Figura 6.2) muestra los tres stocks, C_{surf} (*dissolv surf*), C_{roots} (*dissolv roots*) y C_{deep} (*dissolv deep*), con sus flujos de entrada y salida asociados, según las ecuaciones (6.14), (6.15) y (6.16), y los diferentes parámetros del sistema involucrados en el modelo. El término de carga (*load*, ecuación (6.13)) se consideró nulo, al no existir ninguna fuente que aporte más contaminante al suelo.

6.3.2 Parámetros del modelo y simplificaciones: condiciones iniciales para la simulación

6.3.2.1 Características del suelo y del contaminante

El perfil del suelo se dividió en tres zonas para la simulación: superficie (0-10 cm), raíces (10-75 cm) y profunda (75-95 cm). El modelo supone que el perfil es homogéneo en cuanto a textura, estructura y humedad. El perfil está contaminado por lindano a concentraciones que varían con la profundidad (Tabla 6.1).

Los valores de las propiedades básicas del lindano, implicadas en los procesos de transporte considerados en el modelo, se tomaron de Olesen *et al.* (2001) a 20°C: coeficiente de difusión de la fase vapor del contaminante en aire libre, $D_g^a = 0,0541 \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$; coeficiente de difusión de la fase disuelta del contaminante en agua, $D_l^w = 5,02 \cdot 10^{-6} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$; constante de Henry (adimensional), $K_H = 6,09 \cdot 10^{-5}$; coeficiente de reparto octanol-agua log, $K_{ow} = 2,81$; coeficiente de distribución en carbono orgánico $K_{oc} = 1.081 \text{ (mL g}^{-1}\text{)}$.

La constante de degradación del contaminante se calculó según la ecuación propuesta por Sparks (1989):

$$k_s = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \quad (6.17)$$

$\tau_{1/2}$ (tiempo de vida media) de 450 días (FAO, 2000).

Las concentraciones de lindano en las fases vapor y disuelta se calcularon aplicando los coeficientes de reparto correspondientes (K_H y K_d). Debido al importante efecto que tiene la materia orgánica en la adsorción de plaguicidas organoclorados, el coeficiente de reparto K_d se expresó en función del contenido en carbono orgánico del suelo (%O.C.) (Chiou, 1989):

$$K_d = K_{oc} \cdot \frac{\%O.C.}{100} \quad (6.18)$$

La densidad aparente y el contenido volumétrico de aire (a) se estimaron a partir de la porosidad total (n) (Porta *et al.*, 1999):

$$a = n - \theta_{FC} \tag{6.19}$$

$$n = 1 - \frac{\rho}{\rho_r} \tag{6.20}$$

El porcentaje de materia orgánica (%O.M.) también se tuvo en cuenta para calcular la densidad real en cada zona (ρ_r) (Porta *et al.*, 1999):

$$\rho_r = 2.650 - \frac{1.450 \cdot \%O.M.}{100} \tag{6.21}$$

Tabla 6.1. Características del perfil y concentración inicial de lindano en cada zona.

Zona	Profundidad (cm)	Textura ^a	n ^b [cm ³ cm ⁻³]	θ_{FC} ^b [cm ³ cm ⁻³]	%O.M.	%O.C.	γ -HCH (mg kg _{soil} ⁻¹)
Superficial	0-10	Franco-arenosa	0,453	0,207	8,76	4,86	2,23
Raíces	10-75	Franco-arenosa	0,453	0,207	7,08	4,11	3,84
Profunda	75-95	Franco-arenosa	0,453	0,207	0,81	0,47	0,89

^a Textura predominante en el área de estudio (Calvelo Pereira *et al.*, 2006).

^b Propiedades hidráulicas ofrecidas por Rawls *et al.* (1982), a partir de la textura: n, porosidad total del suelo; θ_{FC} , humedad a capacidad de campo del suelo.

6.3.2.2 Estimación del drenaje en el suelo y otras consideraciones hidráulicas

Debido a que la parcela es plana y de reducidas dimensiones, la escorrentía superficial y las pérdidas de suelo por erosión se consideran insignificantes. Así, la expresión del balance de agua para el cálculo de la infiltración neta resulta:

$$I_{neta} = P - ETP - W \tag{6.22}$$

P es la precipitación anual (mm); ETP es la evapotranspiración anual (mm); y W es la cantidad anual de agua retenida por el suelo en condiciones de capacidad de campo (mm), que se obtiene multiplicando el volumen del perfil considerado

por la humedad. La infiltración neta representa el flujo de agua medio a través del suelo, o velocidad media de flujo de agua, que en el modelo se indica como q .

Otro de los parámetros que está afectado por el régimen hidráulico del sistema es el coeficiente de dispersión hidrodinámica, que viene dado por la siguiente expresión (Bear, 1988):

$$D_l = \left(\frac{\theta^7}{n^2} \right) \cdot D_l^w + \alpha_L \cdot \frac{|q|}{\theta} \quad (6.23)$$

Este coeficiente considera los efectos de la difusión molecular y de la dispersión mecánica, e incluye el parámetro de la dispersividad longitudinal del medio (α_L), que refleja la variación en la migración del contaminante en la dirección del flujo y el consecuente ensanchamiento de la pluma de contaminación. La dispersividad longitudinal es un parámetro difícil de determinar y dependiente de la escala, por lo que es habitual utilizar expresiones empíricas para su estimación (IHOBE, 2006). En este trabajo, se utilizaron los resultados de las simulaciones realizadas por Sahimi *et al.* (1986) y los datos experimentales aportados por Haga *et al.* (1999):

$$\left. \begin{aligned} \alpha_L &= \alpha_{L_{sat}} \cdot \frac{1}{(Sat)^{2,1}} & Sat > 0,41 \\ \alpha_L &= \alpha_{L_{sat}} \cdot [14,6 - 24,3 \cdot (Sat)] & Sat < 0,41 \end{aligned} \right\} \quad (6.24)$$

Sat es la saturación real del medio, calculada como $Sat = \frac{\theta_{FC}}{n}$. El valor de la dispersividad a saturación ($\alpha_{L_{sat}}$) se asume de 7,8 cm, de acuerdo con los resultados experimentales empleados en sistemas del mismo orden de magnitud que el del presente trabajo (Gastó y Grifoll, 2001).

6.3.2.3 Parámetros del cultivo

Para la simulación se utilizó un cultivo de cebada (*Hordeum vulgare* L.), una especie particularmente apropiada para ensayos de fitorremediación en suelos contaminados por lindano (Calvelo Pereira, 2010)

La asimilación del lindano a través del flujo de agua absorbido por las raíces, se calculó como un producto del factor de concentración de la corriente de transpiración (F) y la tasa de asimilación de agua por la planta (S) (Boesten y van der Linden, 1991).

Para estimar S , se empleó la expresión propuesta por Belmans *et al.* (1983):

$$S = \alpha \cdot S_{max} \quad (6.25)$$

α , es el factor de reducción (adimensional), que depende de la humedad y del potencial hídrico del suelo (Li *et al.*, 2006), e indica el estrés hídrico al que está sometido la planta; S_{max} es la tasa máxima de extracción de agua por las raíces. En condiciones de humedad a capacidad de campo, el valor de α se considera muy cercano a 1 ($\alpha \gg 0,9$), ya que la cantidad de agua no es limitante (Li *et al.*, 2006).

La tasa máxima de extracción de agua por las raíces se puede calcular como (Nishat *et al.*, 2007):

$$\left. \begin{aligned} S_{max} &= 2 \cdot \frac{T_{max}}{RD} \left(1 - \frac{Z_r}{RD}\right) & Z_r < RD \\ S_{max} &= \frac{T_{max}}{RD} & Z_r \geq RD \end{aligned} \right\} \quad (6.26)$$

T_{max} es la tasa de transpiración potencial; RD es la profundidad del frente de raíces; y Z_r es la profundidad de la zona de raíces considerada.

Si se considera una escala de tiempo superior al período estacional del cultivo, la planta alcanzará la máxima profundidad de enraizamiento, por lo que $Z_r = RD = 75 \text{ cm}$ (invariable a efectos de simulación). Este valor no es muy diferente

de otras profundidades de enraizamiento propuestas por Wild *et al.* (1992) y Canadell *et al.* (1996) para *Hordeum vulgare L.* T_{max} representa el máximo valor de la transpiración de cultivo cuando el agua no es limitante, y depende de la máxima evapotranspiración de cultivo (ET_{max}) y del índice de área foliar (LAI) (Coelho *et al.*, 2003):

$$\left. \begin{aligned} T_{max} &= ET_{max}(1 - e^{-LAI}) & LAI \leq 3,0 \\ T_{max} &= ET_{max} & LAI > 3,0 \end{aligned} \right\} \quad (6.27)$$

Distintos valores de LAI han sido propuestos para cultivos de cebada, desde $0,2 \text{ m}^2 \text{ m}^{-2}$ (Adiku *et al.*, 2006) hasta $8 \text{ m}^2 \text{ m}^{-2}$ para un cultivo bajo tratamiento fitosanitario (Dammer *et al.*, 2008). FAO (2006) estimó un $LAI = 3$, cuando el cultivo alcanza el estado de cobertura completa del suelo, el cual fue utilizado inicialmente en la presente simulación.

La máxima evapotranspiración (ET_{max}) de un cultivo, depende de la evapotranspiración actual (AET) y puede calcularse teniendo en cuenta el valor de LAI , aplicando un factor de corrección (F_C) propuesto por Coelho *et al.* (2003):

$$ET_{max} = F_C \cdot AET \quad (6.28)$$

$$\left. \begin{aligned} F_C &= 1 + 0,074LAI & LAI \leq 2,7 \\ F_C &= 1,2 & LAI > 2,7 \end{aligned} \right\} \quad (6.29)$$

El valor de AET en condiciones de humedad a capacidad de campo coincide con el valor de la evapotranspiración potencial (Nishat *et al.*, 2007), calculada a partir de los datos climáticos (por el método Penman).

Por último, para el cálculo del factor de concentración de la corriente de transpiración (F) se tomó la expresión propuesta por Briggs *et al.* (1982), desarrollada para la asimilación por la cebada de plaguicidas moderadamente hidrofóbicos:

$$F = 0,784 \cdot e^{[-(\log K_{ow} - 1,78)^2 / 2,44]} \quad (6.30)$$

6.4. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN Y DISCUSIÓN

6.4.1 Contribución de los diferentes flujos a la eliminación de lindano

El resultado de las concentraciones simuladas de lindano y la contribución de los procesos considerados, en cada una de las zonas, se muestran en la Figura 6.3.

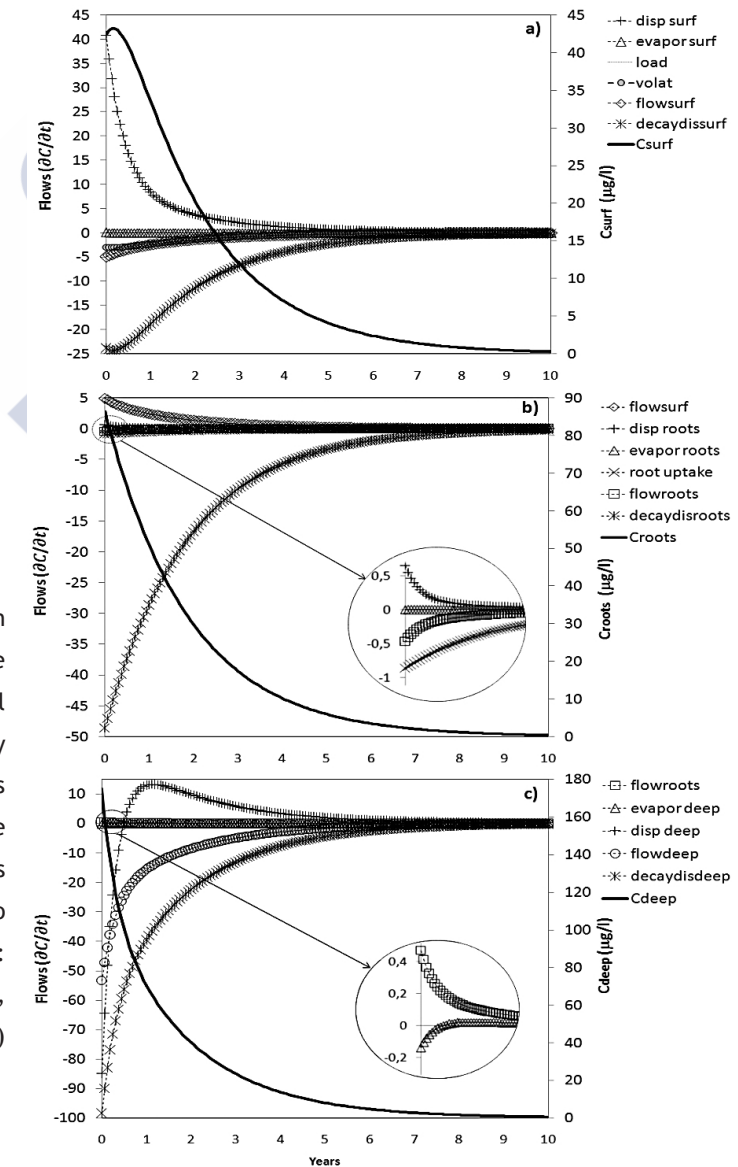
En las tres zonas, la principal vía de desaparición del lindano (flujo negativo) fue la degradación bioquímica (*decaydis*); este efecto de decaimiento fue más notable durante los primeros años de la simulación.

En la zona superficial (Figura 6.3a), la dispersión hidrodinámica (*dispsurf*) contribuye en gran medida a mantener el lindano en la fase disuelta (flujo positivo), debido a la mayor expansión longitudinal de la pluma de contaminación, en las condiciones de humedad consideradas (capacidad de campo). La contribución de la dispersión hidrodinámica al balance de lindano fue de un 50%, al inicio de la simulación, disminuyendo rápidamente hasta el 20% en favor de la degradación, que alcanzó el 60% después del primer año de simulación. Estos valores se mantuvieron durante el resto del período de estudio. Los flujos por transporte advectivo e infiltración (*flowsurf*) y por volatilización (*volat*), que contribuyen a la eliminación del lindano, representan aproximadamente un 10% del balance cada uno. La disminución debida a la evaporación superficial (*evaporsurf*) apenas supone un 0,05% del flujo de lindano.

En la zona de raíces (Figura 6.3b), la degradación (*decaydisroots*) fue la ruta más importante de eliminación y representó alrededor del 90% del balance de lindano durante todo el período de estudio. La infiltración desde la zona superficial (*flowsurf*), supuso alrededor de un 8%, y la asimilación por las raíces (*rootuptake*) contribuyó a la eliminación del lindano con un 1,6% constante. Los flujos restantes representaron solo el 0,05% del lindano en circulación.

En la zona profunda (Figura 6.3c), el fenómeno más importante volvió a ser la degradación (*decaydisdeep*), que representó el 55% del balance. La dispersión hidrodinámica en esta zona (*dispdeep*) supuso un 20% del balance, para aumentar la concentración, y la eliminación del contaminante disuelto en el flujo profundo de infiltración (*flowdeep*) aportó otro importante 20%. Este último flujo de salida contribuirá a la contaminación gradual de las aguas ubicadas por debajo del perfil del suelo, aportando al sistema subterráneo unas cantidades de lindano que oscilarán desde valores de más de 130 g año⁻¹, al comienzo de la simulación, a los 0,25 g año⁻¹ al cabo de 10 años.

Figura 6.3. Evolución de la concentración de lindano en la disolución del suelo (C, µg L⁻¹) y contribución relativa de los diferentes flujos de transporte (δC/δt) en las tres zonas de suelo consideradas en el modelo: a) superficial (0 - 10 cm), b) raíces (10 - 75 cm), y c) profunda (75 - 95 cm).



6.4.2 Análisis de Sensibilidad

Uno de los beneficios de Vensim® es la posibilidad de evaluar el cambio en la respuesta del modelo al variar el valor de los distintos parámetros, lo que facilita el análisis de sensibilidad. En este trabajo, se probó la sensibilidad del modelo con la variación de LAI y $\tau_{1/2}$, para el primer año de simulación en la zona de raíces.

El coeficiente de sensibilidad se calculó como (Behrendt *et al.*, 1995; Ao, *et al.*, 2009):

$$SC_i = \frac{\Delta Y_i / Y_i}{\Delta X_i / X_i} \quad (6.31)$$

SC_i representa la relación entre la variación relativa en la respuesta del sistema (Y_i) y la variación relativa en un parámetro del modelo (X_i). Los valores de SC_i mayores que cero indican un aumento en la concentración de lindano en la fase disuelta, en la zona de raíces, mientras que los valores negativos indican una disminución.

Después de un año de simulación, los resultados indicaron que el modelo es mucho más sensible a las variaciones del tiempo de vida media del lindano que a las variaciones de LAI (Figura 6.4) ($\overline{SC}_{LAI} = -5.1 \cdot 10^{-6} \pm 4.1 \cdot 10^{-6}$; $\overline{SC}_{\tau_{1/2}} = 26.7 \pm 7$).

Los valores negativos obtenidos para SC_{LAI} (Figura 6.4a) indican que, a valores crecientes del LAI el valor de la concentración de lindano predicha por el modelo disminuye, aunque la variación es mínima y solo más acusada para valores de LAI < 3. Esto indica que, aunque el cultivo alcanzase un nivel más alto de vigor foliar, este desarrollo no aumentaría significativamente la eliminación de lindano, y apenas se apreciaron diferencias variando el tiempo de vida media.

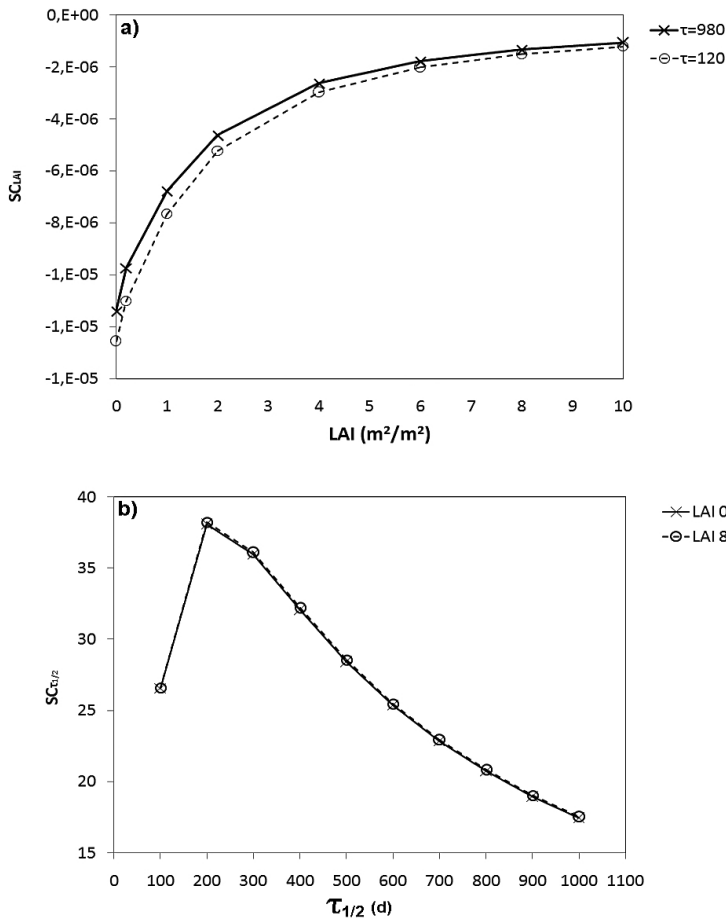


Figura 6.4. a) Sensibilidad del modelo al índice de área foliar, para dos valores extremos del tiempo de vida media; b) Sensibilidad del modelo al tiempo de vida media del lindano, para dos valores extremos de índice de área foliar (Simulación al cabo de un año).

Los altos valores de $SC_{\tau_{1/2}}$ obtenidos (Figura 6.4.b) indican la elevada sensibilidad del modelo al tiempo de vida media, con un máximo para $\tau_{1/2}$ de 200 días. El incremento de este parámetro provoca un aumento en la concentración de lindano en el suelo. $SC_{\tau_{1/2}}$ no se vería afectado por valores extremos de LAI. Otros autores también han indicado la gran dependencia de estos modelos con respecto al término de degradación (Behrendt *et al.*, 1995), y también que la sensibilidad puede variar a lo largo del tiempo (Ao *et al.*, 2009). Por esto, se analizó el $SC_{\tau_{1/2}}$ a lo largo del período de simulación (Figura 6.5), obteniéndose coeficientes de sensibilidad

tanto más elevados conforme se incrementa el tiempo de simulación, y diferentes entre sí en cinco órdenes de magnitud progresivamente:

($\overline{SC}_{\tau_{1/2}} = [2,7 \cdot 10^{11}]_{t=1 \text{ year}} ; [1,5 \cdot 10^6]_{t=3 \text{ years}} ; [1,2 \cdot 10^{11}]_{t=5 \text{ years}} ; [1,1 \cdot 10^{16}]_{t=7 \text{ years}} ; [1,0 \cdot 10^{21}]_{t=9 \text{ years}}$). Esto indica un alto grado de incertidumbre en la predicción del comportamiento del sistema, ya que no existe un consenso general sobre el valor del tiempo de vida media del lindano en el suelo, que se ve afectado por muchos factores (tipo de suelo, condiciones climáticas, temperatura, humedad, actividad biológica, uso del suelo, etc.). De hecho, se encuentran valores que oscilan desde los pocos días hasta los tres años (UNEP, 2006).

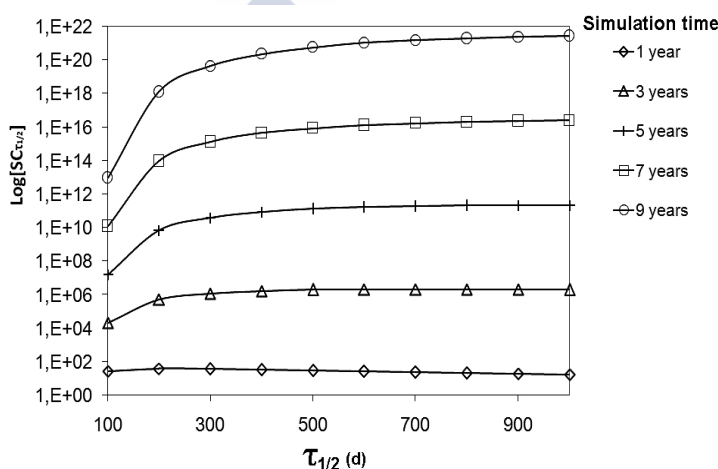


Figura 6.5. Sensibilidad del modelo a la variación del tiempo de vida media, para diferentes periodos de simulación.

6.5. CONCLUSIONES

El empleo de la técnica de Dinámica de Sistemas permitió evaluar tendencias en el comportamiento de un sistema suelo-planta contaminado con lindano, y también valorar qué parámetros o procesos son más importantes para su disipación. Esto facilita una mejor toma de decisiones a la hora de diseñar ensayos de remediación de suelos contaminados por lindano.

La accesibilidad e interactividad del software Vensim® facilitó la modelización del suelo contaminado, permitiendo la adecuada comprensión del comportamiento

del sistema, a través de la visualización de todas sus variables y relaciones de retroalimentación, algo que a veces no es posible con otros tipos de herramientas de simulación. Además, también permite el análisis de sensibilidad del modelo.

La disminución de la concentración de lindano en el suelo se debe, principalmente, al proceso de degradación bioquímica, aunque la infiltración también contribuye significativamente a la eliminación del contaminante. La dispersión hidrodinámica contribuye al mantenimiento de lindano en el suelo, especialmente en las zonas superficial y profunda. La absorción de lindano a través de las raíces de la vegetación, no contribuye en gran medida a su eliminación debido a su baja solubilidad y fuerte adsorción por la materia orgánica del suelo.

El tiempo de vida media demostró ser un parámetro clave. Se deben investigar diferentes formas de reducir su valor y, así, favorecer la eliminación del contaminante del suelo, como por ejemplo, a través procesos biológicos que estimulen la biodegradación del lindano. La implementación de expresiones para simular estos procesos debe incluirse en el modelo actual, para determinar el alcance de su contribución a la eliminación del contaminante.

6.6. REFERENCIAS

- Adiku, S.G.K.; Reichstein, M.; Lohila, A.; Dinh, N.Q.; Aurela, M.; Laurila, T.; Lueers, J.; Tenhunen, J.D., 2006. PIXGRO: A model for simulating the ecosystem CO₂ exchange and growth of spring barley. *Ecological Modelling* 190, 260-276.
- Ao, J.; Chen, J.; Tian, F.; Cai, X. 2009. Application of a level IV fugacity model to simulate the long-term fate of hexachlorocyclohexane isomers in the lower reach of Yellow River Basin, China. *Chemosphere* 74, 370-376.
- Bear, J. 1988. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Dover. New York. ISBN: 978-0-486-65675-5.

- Behrendt, H.; Brüggemann, R.; Morgenstern M. 1995. Numerical and analytical model of pesticide root uptake model comparison and sensitivities. *Chemosphere* 30 (10), 1905-1920.
- Belmans, C.; Wesseling, J.G.; Feddes, R.A. 1983. Simulation model of the water balance of a cropped soil: SWATRE. *Journal of Hydrology* 63, 271-286.
- Boesten, J.J.T.I.; van der Linden, A.M.A. 1991. Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence. *Journal of Environmental Quality* 20, 425-435.
- Briggs, G.G.; Bromilow, R.H.; Evans, A.A. 1982. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of nonionised chemicals by barley. *Pesticide Science* 13, 495-504.
- Calvelo Pereira, R.; Camps-Arbestain, M.; Rodríguez Garrido, B.; Macías, F.; Monterroso, C. 2006. Behaviour of α -, β -, γ -, and δ -hexachlorocyclohexane in the soil-plant system of a contaminated site. *Journal of Environmental Pollution* 144, 210-217.
- Calvelo Pereira, R.; Monterroso, C.; Macías, F. 2010. Phytotoxicity of hexachlorocyclohexane: effect on germination and early growth of different plant species. *Chemosphere* 79, 326-333.
- Canadell, J.; Jackson, R.B.; Ehleringer, J.R.; Mooney, H.A.; Sala, O.E.; Schulze, E.D. 1996. Maximum rooting depth of vegetation types at the global scale. *Oecología* 108, 583-595.
- Carballeira, A.; Devesa, C.; Retuerto, R.; Santillan, E.; Uceda, F. 1983. *Bioclimatología de Galicia*. Editorial Fundación Pedro Barrié de la Maza. A Coruña. ISBN: 978-84-85728-27-5.
- Chiou, C.T. 1989. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. *SSSA Special Publication* 22, 1-29.

- Chu, X.; Mariño, M.A. 2004. Semidiscrete pesticide transport modeling and application. *Journal of Hydrology* 285, 19-40.
- Chu, X.; Mariño, M.A. 2007. IPTMS-CS: A windows-based integrated pesticide transport model for canopy-soil system. *Environmental Modelling & Software* 22, 1316-1327.
- Coelho, M.B.; Villalobos, F.J.; Mateos, L. 2003. Modelling root growth and the soil-plant-atmosphere continuum of cotton crops. *Journal of Agricultural Water Management* 60, 99-118.
- Dammer, K.; Wollny, J.; Giebel, A. 2008. Estimation of the Leaf Area Index in cereal crops for variable rate fungicide spraying. *European Journal of Agronomy* 28, 351-360.
- FAO, 2000. Evaluación de la contaminación del suelo. Manual de referencia. Colección FAO: Eliminación de Plaguicidas. Departamento de Agricultura, Roma. ISSN: 0251-1576.
- FAO, 2006. Evapotranspiración del cultivo. Guía para la determinación de los requerimientos de agua de los cultivos. FAO Riego y Drenaje 56. Roma. ISSN: 0254-5293.
- Ford, A. 2009. *Modelling the Environment*, second edition. Island Press, Washington, D.C. ISBN: 978-1-597-26473-0.
- Gastó, J.M.; Grifoll, J. 2001. Modelización y análisis del transporte no isotérmico de compuestos orgánicos. En: López, J.J.; Quemada, M (Eds.), *Temas de Investigación en Zona no Saturada*. Universidad Pública de Navarra, Pamplona. ISBN 84-95075-65-2.
- Haga, D.; Niibori, Y.; Ghida, T. 1999. Hydrodynamic dispersion and mass transfer in unsaturated flow. *Water Resources Research* 35 (4), 1065-1077.

- IHOBE, 2006. Guía Técnica para la aplicación de modelos informáticos para el transporte y el flujo de contaminantes en el agua subterránea. Sociedad Pública de Gestión Ambiental, IHOBE, S.A. Gobierno Vasco. BI-2027-06.
- IUSS Working Group WRB, 2015. Base referencial mundial del recurso suelo 2014, Actualización 2015. Sistema internacional de clasificación de suelos para la nomenclatura de suelos y la creación de leyendas de mapas de suelos. Informes sobre recursos mundiales de suelos 106. FAO, Roma.
- Jury, W.A.; Gardner, W.R.; Gardner, W.H. 1991. Soil Physics. Jhon Wiley & Sons Inc., New York. ISBN: 0-471-83108-5.
- Köhne, J.M.; Köhne, S.; Simunek, J. 2009. A review of model application for structured soils: b) Pesticide transport. Journal of Contaminant Hydrology 104, 36-60.
- Koziol, A. S.; Pudykiewicz, J. A. 2001. Global-scale environmental transport of persistent organic pollutants. Chemosphere 45, 1181-1200.
- Li, H.; Sheng, G.; Sheng, W.; Xu, O. 2002. Uptake of trifluralin and lindane from water by ryegrass. Chemosphere 48, 335-341.
- Li, K.Y.; De Jong, R.; Coe, M.T.; Ramankutty, N. 2006. Root-water-uptake based upon a new water stress reduction and an asymptotic root distribution function. Earth Interactions 10 (14), 1-22.
- Muetzelfeldt, R.; Massheder, J. 2003. The Simile visual modelling environment. European Journal of Agronomy 18, 345-358.
- Nishat, S.; Guo, Y.; Baetz, B.W. 2007. Development of a simplified continuous simulation model for investigating long-term soil moisture fluctuations. Journal of Agricultural Water Management 92, 53-63.

- Olesen, T.; Gamst, J.; Moldrup, P.; Komatsu, T.; Rolston, D. E. 2001. Diffusion of sorbing organic chemicals in the liquid and gaseous phases of repacked soil. *Soil Science Society of America Journal* 65, 1585–1593.
- Porta, J.; López-Acevedo, M.; Roquero, C. 1999. *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Editorial Mundi-Prensa, Madrid. ISBN: 84-7114-784-X.
- Rawls, W.J.; Ahuja, L.R.; Brakensiek, D.L. 1992. Estimating soil hydraulic properties from soils data. En van Genuchten, M.Th. *et al.* (Eds.), *Indirect methods for estimating the hydraulic properties of unsaturated soils*. University of California, Riverside, CA, pp. 329-340.
- Rodríguez, B. 2009. *Movilidad, biodisponibilidad y degradación inducida de isómeros de Hexaclorociclohexano (HCH) en suelos contaminados*. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, A Coruña. España.
- Sahimi, M.; Heiba, A.; Davis, H.; Scriven, L. 1986. Dispersion in flow through porous media-II. Two phase flow. *Chemical Engineering Science* 41, 2123-2136.
- Sparks, D.L. 1989. *Kinetics of soil chemical processes*. Academic Press, Inc. New York. ISBN: 0-12-656440-X.
- United Nations Environment Programme (UNEP). 2006. *Lindane. Risk profile*. Adopted by the Persistent Organic Pollutants Review Committee at its Second Meeting. Geneva. UNEP/POPS/POPRC/17.
- Ventana Systems, Inc. 2007. *Vensim Reference Manual*. Ventana Systems, Inc., <<http://www.vensim.com/documentation.html>>[Fecha de consulta: 11 de noviembre de 2012]
- Wild, A.; Russell, E.J.; Wild, A. 1992. *Condiciones del suelo y desarrollo de las plantas según Russell*. Editorial Mundi-Prensa, Madrid. ISBN: 978-84-711-4400-3.

Zhang, N.; Yang, Y.; Tao, S.; Liu, Y.; Shi, K. 2011. Sequestration of organochlorine pesticides in soils of distinct organic carbon content. *Journal of Environmental Pollution* 159, 700–705.



Síntesis y conclusiones generales





1. La revisión del uso agrícola de plaguicidas en Galicia, durante el siglo XX, ha permitido completar un escaso y disperso registro histórico de sustancias activas, introducidas en la época de mayor difusión de los plaguicidas sintéticos a nivel mundial. El inventario realizado incluye 176 sustancias plaguicidas pertenecientes a más de 50 clases químicas diferentes. El análisis geográfico realizado sobre el uso de plaguicidas, demostró una clara zonificación del territorio, por modo de acción y clasificación química. La distribución espacial obtenida resultó coherente con la estructura de la producción agrícola de la región, con la climatología singular de cada zona, y con la información obtenida sobre cantidades de plaguicidas (toneladas) consumidas durante la última década del siglo. Los mapas resultantes pueden servir de base para el diseño de muestreos exploratorios en diferentes medios (suelos, agua, biota) para la detección de los plaguicidas inventariados, o para otro tipo de monitoreos mucho más selectivos. Se demostró que los puntos donde fueron detectados plaguicidas del grupo de las triazinas, en campañas recientes realizadas por Organismos Oficiales de Cuenca, coinciden con niveles de uso acumulado de medio a muy alto del mapa de distribución geográfica de triazinas, resultado de la investigación realizada en este trabajo.

2. La exploración preliminar en áreas de cultivo intensivo de Galicia, confirmó la presencia de residuos de plaguicidas organoclorados (OCPs) obsoletos en la mayoría de las parcelas seleccionadas, y en concentraciones que superaron, en algunas de ellas, los niveles de referencia para la protección de la salud humana establecidos en la legislación vigente sobre suelos contaminados. La metodología analítica empleada permitió cuantificar OCPs en suelos, de acuerdo con los límites establecidos en dicha legislación, con porcentajes de recuperación medios del 70% para 16 de los 20 compuestos analizados. La evaluación de la presencia de este tipo de residuos de plaguicidas obsoletos en suelos de cultivo, deberá, por tanto, ser tomada en cuenta durante el proceso de conversión de parcelas a agricultura ecológica, debido a su elevada persistencia en el medio ambiente, a su toxicidad y a su riesgo de bioacumulación en la cadena trófica.

3. A pesar de la consideración general de los plaguicidas organoclorados como compuestos hidrofóbicos, no iónicos y apolares, la revisión de todas sus propiedades fisico-químicas y moleculares, indicó que estos compuestos están muy lejos de poder considerarse un grupo homogéneo de sustancias. Los ensayos de extractabilidad de OCPs realizados en suelos naturales contaminados artificialmente, mostró grandes diferencias de recuperación entre los distintos compuestos y los distintos suelos. Esto sugiere la existencia de diferentes tipos de interacciones entre los plaguicidas, la matriz y el extractante. Se dedujo que en suelos con elevado contenido en materia orgánica predominan, principalmente, las interacciones de tipo físico (hidrofóbicas, de dispersión o van der Waals), mientras que con la fracción mineral intervienen también otros mecanismos, cuya contribución individual es muy difícil de determinar, como puentes de hidrógeno, transferencia de carga, interacciones electrostáticas, catión- π o interacción carga-dipolo. Las propiedades de carga eléctrica de los plaguicidas, condicionadas por la presencia de oxígeno en las moléculas, anillos aromáticos, dobles enlaces, y su reordenamiento tridimensional, fueron las que mejor explicaron las diferencias de extractabilidad encontradas en los distintos suelos. La capacidad extractante de un disolvente hidrofóbico, afin a los OCPs, es elevada cuando se trata de vencer fuerzas hidrofóbicas o de dispersión entre los compuestos y la matriz, pero se reduce cuando entran en juego interacciones de tipo polar o electrostático.

4. El empleo de la técnica de análisis HS-SPME permitió evaluar la retención potencial, en un sistema suelo-agua, de isómeros de HCH en suelos naturales con distintas propiedades fisico-químicas, aprovechando la elevada sensibilidad de este método al efecto matriz. En los suelos con elevado contenido en materia orgánica, los isómeros de HCH se mantuvieron fuertemente retenidos en la matriz, debido a su hidrofobicidad, aunque la naturaleza de esta materia orgánica, su polaridad y su solubilidad, influyeron en la movilización de los isómeros de HCH. Los suelos con bajo contenido en materia orgánica apenas mostraron capacidad de retención de isómeros de HCH, por lo que el riesgo de lixiviación de estos compuestos a través del perfil del suelo es elevado. El efecto del envejecimiento (*ageing*) incrementó la

retención de isómeros de HCH en todos los suelos, por la difusión de los isómeros a lugares remotos de la matriz, que dificulta el acceso del agua y su poder disolvente. Los isómeros α -HCH y γ -HCH se mostraron, globalmente, como los más móviles en medio acuoso, mientras que β -HCH y δ -HCH fueron los que más se retuvieron en los distintos suelos, lo que se atribuye, junto con el efecto *ageing*, a su capacidad para establecer interacciones electrostáticas con los componentes del suelo, adicionales al mecanismo de reparto hidrofóbico.

5. La modelización del comportamiento de γ -HCH (lindano) en un sistema suelo-planta, mediante la técnica de Dinámica de Sistemas, permitió evaluar las distintas rutas de disipación y transporte del contaminante en el suelo y valorar los parámetros más importantes para su eliminación. La accesibilidad e interactividad del software Vensim® facilitó dicha modelización, permitiendo la adecuada comprensión del comportamiento del sistema, a través de la visualización de todas sus variables y relaciones de retroalimentación. La simulación, realizada para un periodo de 10 años, mostró que la reducción de la concentración de lindano en el suelo se debió, principalmente, al proceso de degradación bioquímica, aunque la infiltración también contribuyó significativamente a la eliminación del contaminante. La absorción de lindano a través de las raíces de la vegetación no contribuyó en gran medida a su eliminación, debido a su baja solubilidad y fuerte adsorción por la materia orgánica del suelo. El parámetro del modelo que demostró ser determinante para la disipación del contaminante fue el tiempo de vida media del lindano, que está afectado por muchos factores (tipo de suelo, condiciones climáticas, actividad biológica en el suelo, etc) y para el que no existe un consenso general de su valor. Se puede concluir que la investigación en técnicas de remediación encaminadas a reducir el valor del tiempo de vida media de los contaminantes orgánicos persistentes, serán determinantes para su rápida eliminación del suelo.



Apéndice A

Sustancias activas usadas en Galicia durante el siglo XX: aplicación sobre los principales cultivos de Galicia.





En las siguientes figuras, se presentan las sustancias activas empleadas en cada uno de los principales tipos de cultivo de Galicia, a lo largo del siglo XX, indicando su estatus normativo actual y con la clave de color que señala su modo de acción (verde: herbicida; amarillo: insecticida/acaricida; violeta: fungicida; grana: esterilizador de suelo; azul: repelente de aves).

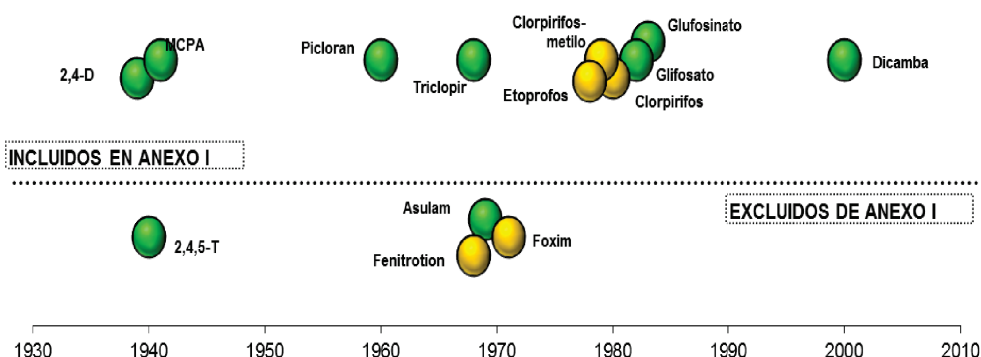


Figura A.1. Plaguicidas introducidos en Galicia para su uso en **pradera artificial**, según su estatus normativo actual (fitosanitario autorizado o prohibido, a fecha 23 de junio de 2016).

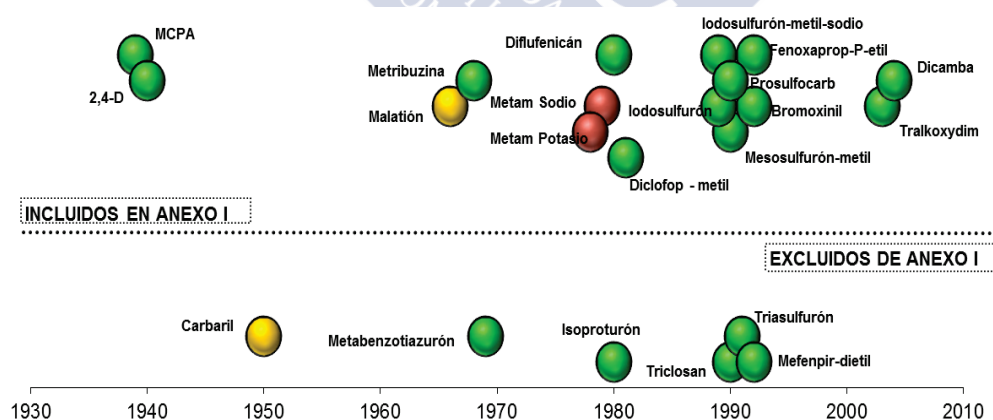


Figura A.2. Plaguicidas introducidos en Galicia para su uso en cultivos de **trigo**, según su estatus normativo actual (fitosanitario autorizado o prohibido, a fecha 23 de junio de 2016).

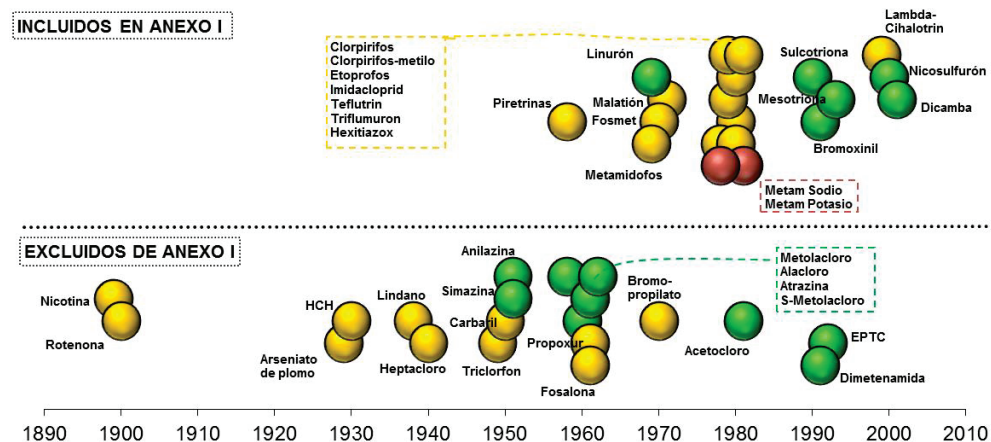


Figura A.3. Plaguicidas introducidos en Galicia para su uso en cultivos de maíz (indistintamente grano/forraje), según su estatus normativo actual (fitosanitario autorizado o prohibido, a fecha 23 de junio de 2016).

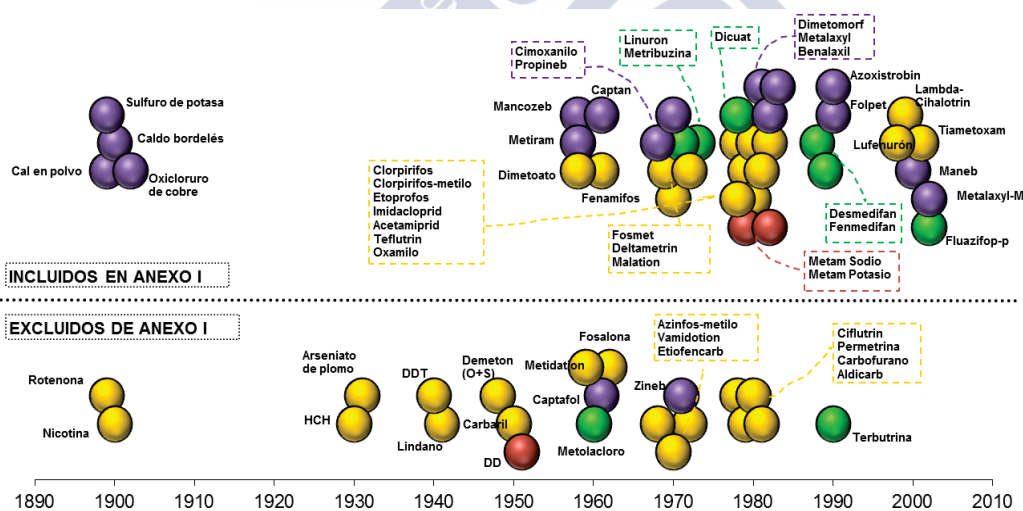


Figura A.4. Plaguicidas introducidos en Galicia para su uso en cultivos de patata, según su estatus normativo actual (fitosanitario autorizado o prohibido, a fecha 23 de junio de 2016).

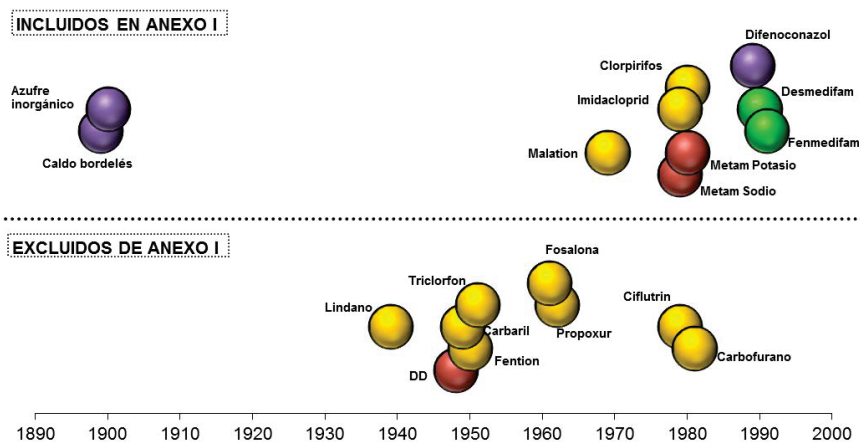


Figura A.5. Plaguicidas introducidos en Galicia para su uso en cultivos de remolacha, según su estatus normativo actual (fitosanitario autorizado o prohibido, a fecha 23 de junio de 2016).

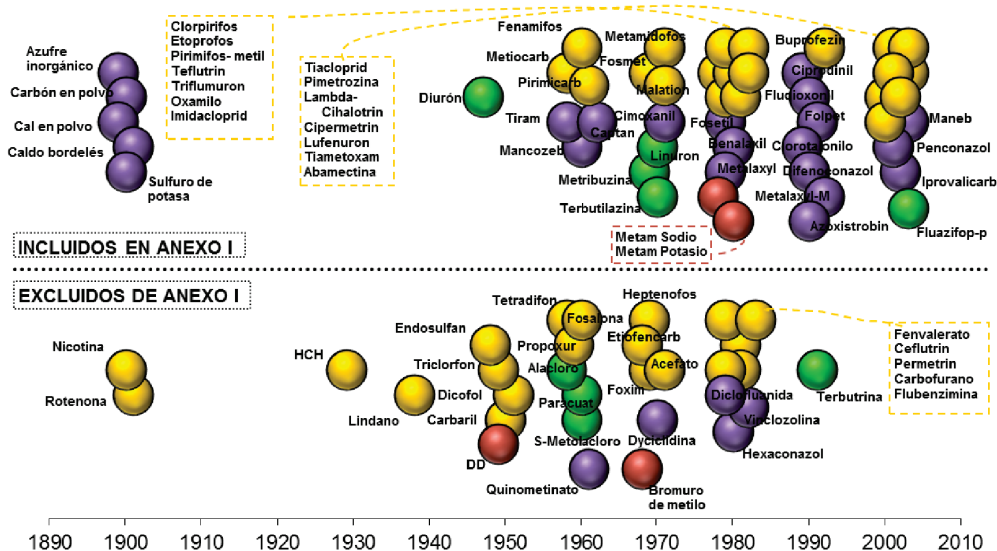


Figura A.6. Plaguicidas introducidos en Galicia para su uso en cultivos de huerta, según su estatus normativo actual (fitosanitario autorizado o prohibido, a fecha 23 de junio de 2016).

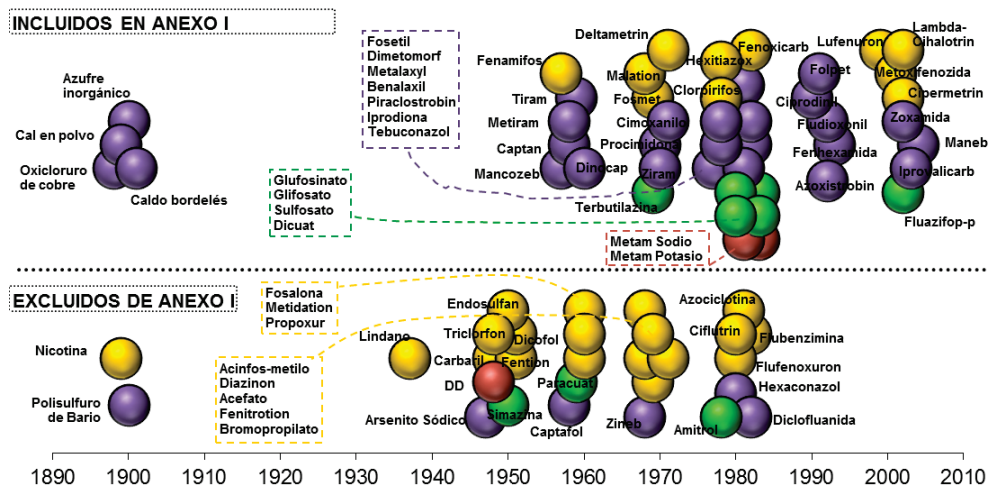


Figura A.7. Plaguicidas introducidos en Galicia para su uso en viñedos, según su estatus normativo actual (fitosanitario autorizado o prohibido, a fecha 23 de junio de 2016).

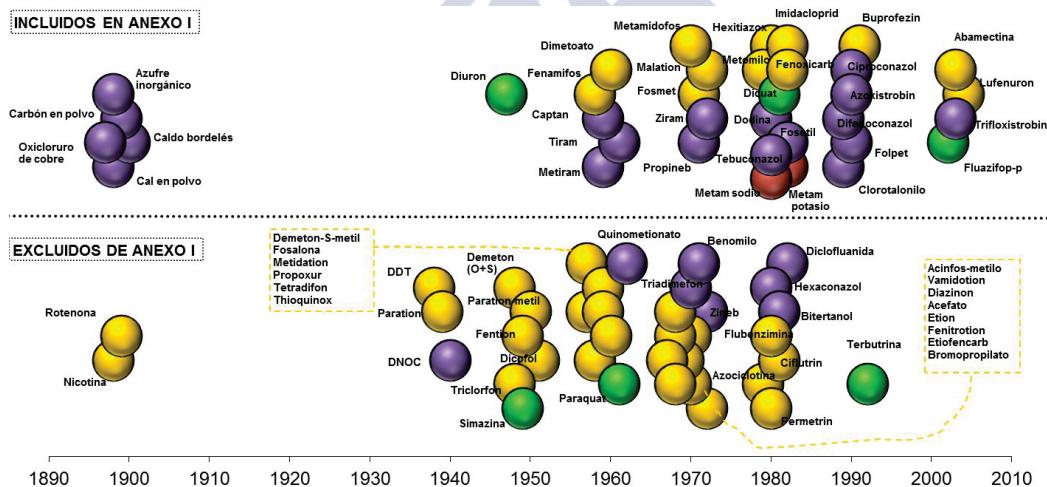


Figura A.8. Plaguicidas introducidos en Galicia para su uso en fruticultura, según su estatus normativo actual (fitosanitario autorizado o prohibido, a fecha 23 de junio de 2016).

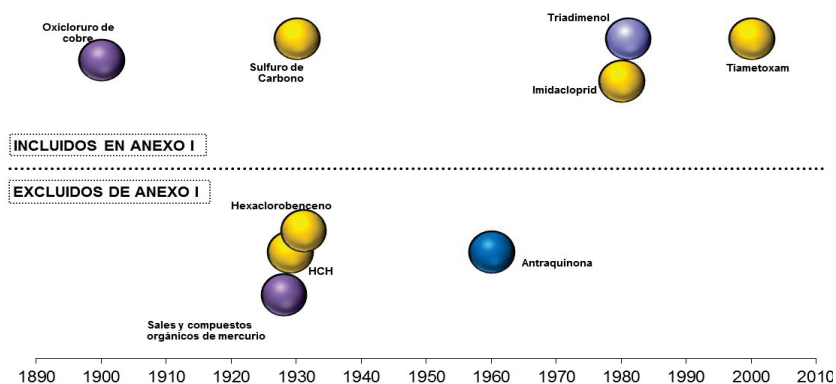


Figura A.9. Plaguicidas introducidos en Galicia para su uso en **tratamiento de semillas**, según su estatus normativo actual (fitosanitario autorizado o prohibido, a fecha 23 de junio de 2016).

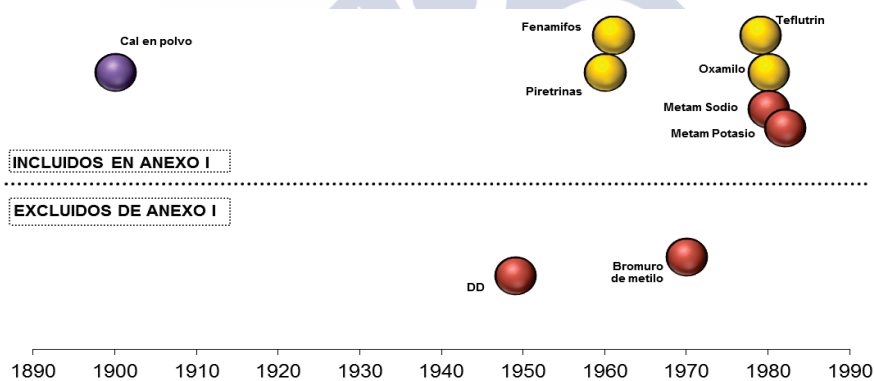


Figura A.10. Plaguicidas introducidos en Galicia para su uso en **tratamiento de suelos**, según su estatus normativo actual (fitosanitario autorizado o prohibido, a fecha 23 de junio de 2016).

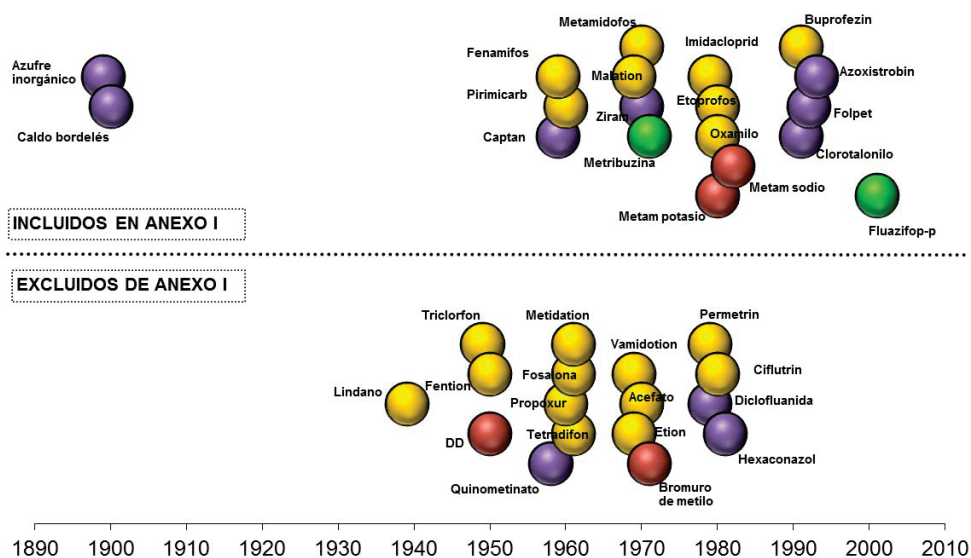


Figura A.12. Plaguicidas introducidos en Galicia para su uso en **ornamentales**, según su estatus normativo actual (fitosanitario autorizado o prohibido, a fecha 23 de junio de 2016).

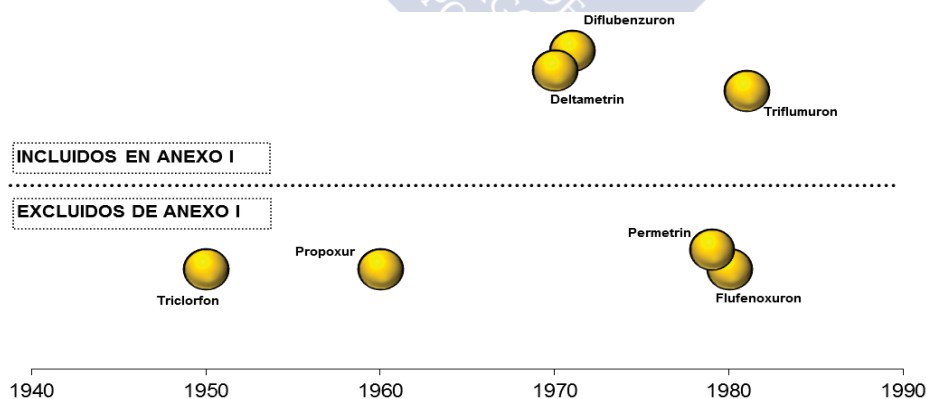


Figura A.13. Plaguicidas introducidos en Galicia para su **uso forestal**, según su estatus normativo actual (fitosanitario autorizado o prohibido, a fecha 23 de junio de 2016).

Apéndice B

Construcción del modelo en Vensim®. Ecuaciones del modelo.





ZONA SUPERFICIAL

Stock:

$$\text{dissolvsurf}=(+\text{evaporsurf}+\text{load}+\text{dispsurf}-\text{decaydissurf}-\text{flowsurf}-\text{volat})$$

Flows:

$$\text{decaydissurf}=\text{kssurf}*\text{dissolvsurf}$$

$$\text{dispsurf}=\text{ESLsurf}*(\text{gradsurf1}-2*\text{dissolvsurf}+\text{gradsurfroots})/\text{Rsurf}$$

$$\text{evaporsurf}=\text{ELVsurf}*(\text{gradsurf1}-2*\text{dissolvsurf}+\text{gradsurfroots})/\text{Rsurf}$$

$$\text{flowsurf}=(\text{gradsurfroots}-\text{gradsurf1})*\text{qflowsurf}/(\text{zsurf}*\text{Rsurf})$$

$$\text{load}=\text{loadterm}/\text{Rsurf}$$

$$\text{volat}=\text{Da}*\text{asurf}*\text{kHsurf}*\text{dissolvsurf}/(\text{d}*\text{zsurf}*\text{Rsurf})$$

Auxiliary variables:

$$\text{Dgsurf}=(\text{asurf}^{(7/3)})/(\text{nsurf}^2)*\text{Dgasurf}$$

$$\text{Dlsurf}=(\text{titaFCsurf}^{(7/3)})/(\text{nsurf}^2)*\text{Dlwsurf}+\text{alphaLsurf}*\text{qflowsurf}/\text{titaFCsurf}$$

$$\text{ELVsurf}=(\text{asurf}*\text{Dgsurf}*\text{kHsurf})/((\text{zsurf}/2)^2)$$

$$\text{ESLsurf}=\text{titaFCsurf}*\text{Dlsurf}/((\text{zsurf}/2)^2)$$

$$\text{gradsurf1}=\text{dissolvsurf}*0.708$$

$$\text{gradsurfroots}=(\text{dissolvsurf}*0.5*\text{zsurf}+\text{dissolvroots}*0.5*\text{zroots})/(0.5*\text{zroots}+0.5*\text{zsurf})$$

$$\text{kdsurf}=\text{kocsurf}*\text{OCsurf}/100$$

$$\text{rhopartsurf}=2650-(1450*\text{OMsurf}/100)$$

$$\text{rhosurf}=(1-\text{nsurf})*\text{rhopartsurf}/1000$$

$$\text{Rsurf}=\text{titaFCsurf}+\text{rhosurf}*\text{kdsurf}+\text{asurf}*\text{kHsurf}$$

$$\text{Da}=1.7061*10^6$$

$$\text{d}=0.5$$

$$\text{loadterm}=0$$

OCsurf=4.86

OMsurf=8.76

zsurf=10

alphaLsurf=40.4

asurf=0.246

Dgasurf=1.7061*10⁶

Dlwsurf=158.31

kHsurf=6.09*10⁽⁻⁵⁾

kocsurf=1081

kssurf=0.5622

nsurf=0.453

qflowsurf=71.135

titaFCsurf=0.207



ZONA DE RAÍCES

Stock:

$$\text{dissolvroots} = +\text{evaporroots} + \text{flowsurf} + \text{disproots} - \text{decaydisroots} - \text{flowroots} - \text{rootuptake}$$

Flows:

$$\text{decaydisroots} = \text{ksroot} * \text{dissolvroots}$$

$$\text{disproots} = \text{ESLroots} * (\text{gradsurfroots} - 2 * \text{dissolvroots} + \text{gradrootsdeep}) / \text{Rroots}$$

$$\text{evaporroots} = \text{ELVroots} * (\text{gradsurfroots} - 2 * \text{dissolvroots} + \text{gradrootsdeep}) / \text{Rroots}$$

$$\text{flowroots} = (\text{gradrootsdeep} - \text{gradsurfroots}) * \text{qflowroots} / (\text{zroots} * \text{Rroots})$$

$$\text{flowsurf} = (\text{gradsurfroots} - \text{gradsurf1}) * \text{qflowsurf} / (\text{zsurf} * \text{Rsurf})$$

$$\text{rootuptake} = \text{FS} * \text{dissolvroots} / \text{Rroots}$$

Auxiliary variables:

$$\text{Dgroots} = ((\text{aroots}^{(7/3)}) / (\text{nroots}^2)) * \text{Dgaroots}$$

$$\text{Dlroots} = (\text{titaFCroots}^{(7/3)}) / (\text{nroots}^2) * \text{Dlwroots} + \text{alphaLroots} * \text{qflowroots} / \text{titaFCroots}$$

$$\text{ELVroots} = \text{aroots} * \text{Dgroots} * \text{kHroots} / ((\text{zroots}/2)^2)$$

$$\text{ESLroots} = \text{titaFCroots} * \text{Dlroots} / ((\text{zroots}/2)^2)$$

$$\text{gradsurfroots} = (\text{dissolvsurf} * 0.5 * \text{zsurf} + \text{dissolvroots} * 0.5 * \text{zroots}) / (0.5 * \text{zroots} + 0.5 * \text{zsurf})$$

$$\text{gradrootsdeep} = (\text{dissolvroots} * 0.5 * \text{zroots} + \text{dissolvdeep} * 0.5 * \text{zdeep}) / (0.5 * \text{zroots} + 0.5 * \text{zdeep})$$

$$\text{kdroots} = \text{kocroots} * \text{OCroots} / 100$$

$$\text{rhopartroots} = 2650 - (1450 * \text{OMroots} / 100)$$

$$\text{rhoroots} = ((1 - \text{nroots}) * \text{rhopartroots}) / 1000$$

$$\text{Rroots} = \text{titaFCroots} + \text{rhoroots} * \text{kdroots} + \text{aroots} * \text{kHroots}$$

$$\text{AET} = \text{ETp}$$

$$\text{ETmax} = \text{Fc} * \text{AET}$$

$$\text{FS} = \text{F} * \text{S}$$

$$S = T_{\max} / RD$$

$$T_{\max} = ET_{\max} * (1 - \exp(-LAI))$$

$$ET_p = 80.7$$

$$F_c = 1.2$$

$$LAI = 3$$

$$RD = 75$$

$$OC_{\text{roots}} = 4.11$$

$$OM_{\text{roots}} = 7.08$$

$$z_{\text{roots}} = 65$$

$$\alpha L_{\text{roots}} = 40.4$$

$$a_{\text{roots}} = 0.246$$

$$Dg_{\text{roots}} = 1.7061 * 10^6$$

$$Dl_{\text{roots}} = 158.31$$

$$kH_{\text{roots}} = 6.09 * 10^{-5}$$

$$koc_{\text{roots}} = 1081$$

$$ks_{\text{root}} = 0.5622$$

$$nr_{\text{roots}} = 0.453$$

$$q_{\text{flowroots}} = 71.135$$

$$q_{\text{flowsurf}} = 71.135$$

$$titaFC_{\text{roots}} = 0.207$$



ZONA PROFUNDA**Stock:**

$$\text{dissolvdeep} = +\text{evapordeep} + \text{flowroots} + \text{dispdeep} - \text{decaydisdeep} - \text{flowdeep}$$

Flows:

$$\text{decaydisdeep} = \text{ksdeep} * \text{dissolvdeep}$$

$$\text{dispdeep} = \text{ESLdeep} * (\text{gradrootsdeep} - 2 * \text{dissolvdeep} + \text{graddeep}^2) / \text{Rdeep}$$

$$\text{evapordeep} = \text{ELVdeep} * (\text{gradrootsdeep} - 2 * \text{dissolvdeep} + \text{graddeep}^2) / \text{Rdeep}$$

$$\text{flowdeep} = (\text{graddeep}^2 - \text{gradrootsdeep}) * \text{qflowdeep} / (\text{zdeep} * \text{Rdeep})$$

$$\text{flowroots} = (\text{gradrootsdeep} - \text{gradsurfroots}) * \text{qflowroots} / (\text{zroots} * \text{Rroots})$$

Auxiliary variables

$$\text{Dgdeep} = ((\text{adeep}^{7/3}) / (\text{ndeep}^2)) * \text{Dgadeep}$$

$$\text{Dldeep} = (\text{titaFCdeep}^{7/3}) / (\text{ndeep}^2) * \text{Dlwdeep} + \alpha \text{Ldeep} * \text{qflowdeep} / \text{titaFCdeep}$$

$$\text{ELVdeep} = \text{adeep} * \text{Dgdeep} * \text{kHdeep} / ((\text{zdeep}/2)^2)$$

$$\text{ESLdeep} = \text{titaFCdeep} * \text{Dldeep} / ((\text{zdeep}/2)^2)$$

$$\text{gradrootsdeep} = (\text{dissolvroots} * 0.5 * \text{zroots} + \text{dissolvdeep} * 0.5 * \text{zdeep}) / (0.5 * \text{zroots} + 0.5 * \text{zdeep})$$

$$\text{graddeep}^2 = \text{dissolvdeep} * 1.26$$

$$\text{kddeep} = \text{kocdeep} * \text{OCdeep} / 100$$

$$\text{rhopartdeep} = 2650 - (1450 * \text{OMdeep} / 100)$$

$$\text{rhodeep} = ((1 - \text{ndeep}) * \text{rhopartdeep}) / 1000$$

$$\text{Rdeep} = \text{titaFCdeep} + \text{rhodeep} * \text{kddeep} + \text{adeep} * \text{kHdeep}$$

$$\text{OCdeep} = 0.47$$

$$\text{OMdeep} = 0.81$$

$$\text{zdeep} = 20$$

$$\alpha \text{Ldeep} = 40.4$$

adeep=0.246

Dlwdeep=158.31

Dgadeep=1.7061*10^6

kHdeep=6.09*10^(-5)

kocdeep=1081

ksdeep=0.5622

ndeep=0.453

qflowroots=71.135

qflowdeep=71.135

titaFCdeep=0.207



AGRADECIMIENTOS

Voy a ser breve, que no es mi estilo, pero es algo que he aprendido en este proceso: ir al grano.

Quiero agradecer a Felipe Macías el haber despertado en mí, el interés por una ciencia poco visible a ojos de una aspirante a “industriales”.

A Carmela, mi brevedad no le hará justicia, aunque ella me ha enseñado que se puede decir mucho con poco. A ella le tengo que agradecer el haber llegado hasta aquí, sin su guía no lo hubiera conseguido, y el haber construido conmigo algo más que una memoria, una amistad.

A María, a la que debo más ayuda que la prestada, una compañera de verdad.

A mis padres y a mi hermana Moni, por su apoyo incondicional, siempre. A Toño, por participar de mi vida y mejorarla.

Y a mi hijo Leo que, sin saberlo, me ha permitido terminar esta tesis.



Contenido:

Capítulo 1. Introducción.

Capítulo 2. Uso de plaguicidas en suelos agrícolas de Galicia durante el siglo XX: inventario de sustancias activas y su distribución geográfica.

Capítulo 3. Detección de residuos de plaguicidas obsoletos en áreas de cultivo intensivo de Galicia. Consideraciones sobre la conversión a agricultura ecológica.

Capítulo 4. Extractabilidad de plaguicidas organoclorados en distintos suelos contaminados artificialmente.

Capítulo 5. Estudio de retención potencial de isómeros de HCH en suelos mediante microextracción en fase sólida (variante espacio de cabeza).

Capítulo 6. Aplicación de la técnica de Dinámica de Sistemas para simular el transporte de contaminantes orgánicos persistentes en suelos.

PROGRAMA DE DOCTORADO MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

