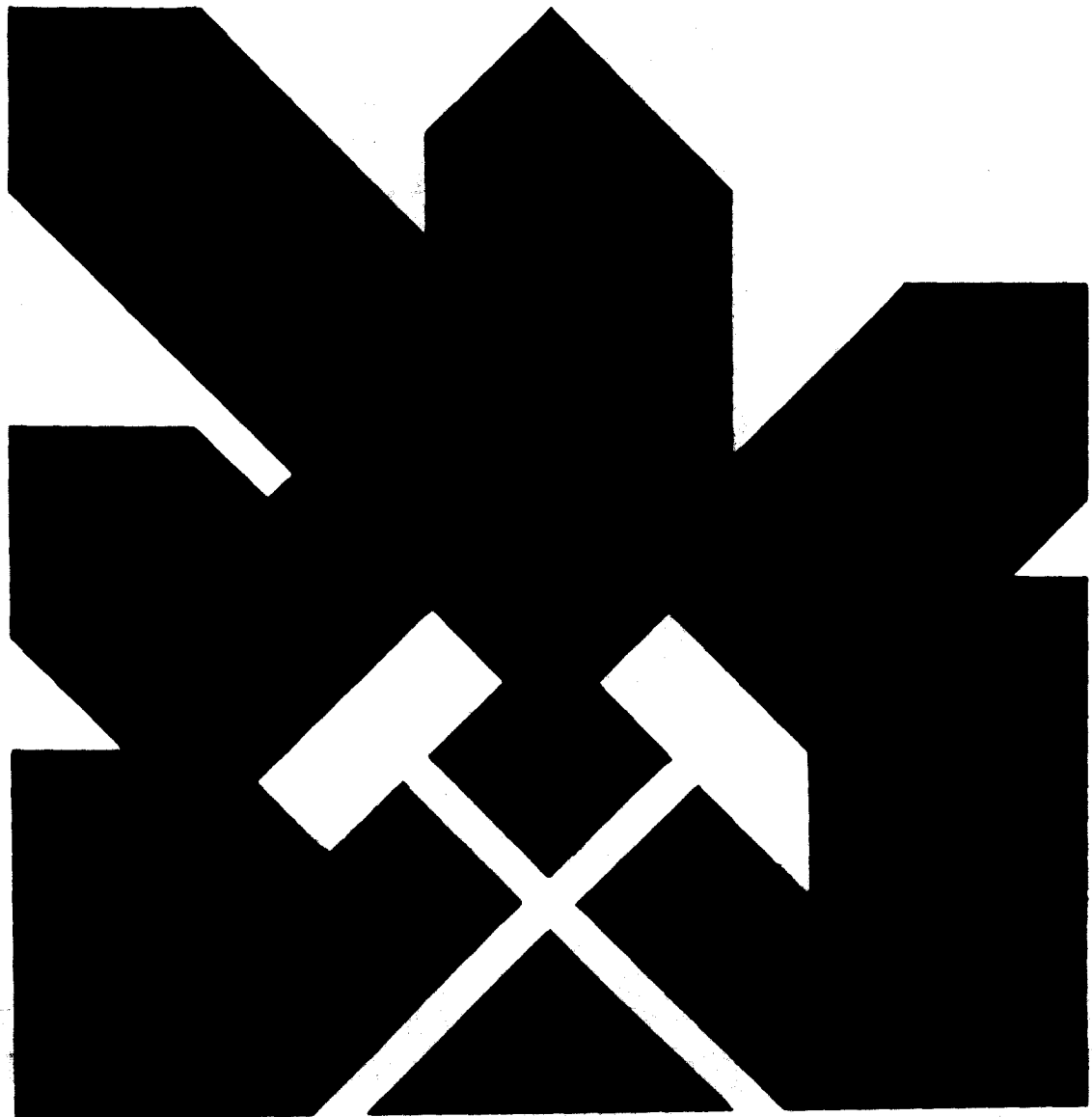


MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
SECRETARIA DE LA ENERGIA Y RECURSOS MINERALES

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS
PESTICIDAS EN LA CALIDAD DE LAS
AGUAS SUBTERRANEAS.



INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA

37035

**Estudio de la influencia de los pesticidas en la calidad de las
aguas subterráneas.**

INDICE

	Pág.
1.- Introducción.....	1
2.- Antecedentes.....	3
3.- Objetivos del proyecto.....	5
4.- Tipos y acciones de pesticidas.....	8
4.1.- Introducción.....	8
4.2.- Insecticidas.....	18
4.2.1.- Piretroides.....	19
4.2.2.- Organoclorados.....	21
4.2.3.- Organofosforados.....	22
4.2.4.- Carbamatos.....	23
4.3.- Herbicidas.....	25
4.3.1.- Carbamatos.....	25
4.3.2.- Acidos orgánicos.....	26
4.3.3.- Derivados de la urea.....	27
4.3.4.- Derivados de la amida.....	28
4.4.- Fungicidas.....	29
4.4.1.- Inorgánicos.....	29
4.4.2.- Carbamatos (Ditiocarbamatos).....	29

5.- Efectos de los pesticidas.....	31
5.1.- Peligros generales de los pesticidas para el hombre y el medio ambiente.....	31
5.2.- Resistencia de las plagas a los pesticidas.....	34
5.3.- Impacto de los pesticidas sobre los ecosis- temas.....	36
5.4.- Estudio de los efectos particulares de cada tipo de pesticidas sobre la salud humana.....	38
5.4.1.- Pesticidas organoclorados.....	38
5.4.1.1.- DDT.....	38
5.4.1.2.- Ciclodienos clorados.....	39
5.4.1.3.- Otros hidrocarburos clorados.....	40
5.4.2.- Extractos vegetales (Piretroides).....	41
5.4.3.- Organofosforados y carbamatos.....	41
5.4.4.- Derivados del fenol.....	42
5.4.5.- Acidos orgánicos.....	42
5.4.6.- Derivados de la urea.....	43
5.4.7.- PCBs.....	43
5.4.8.- Otros (Paraquat).....	44
5.4.9.- Pesticidas inorgánicos.....	45
5.4.9.1.- Cadmio.....	45
5.4.9.2.- Plomo.....	45
5.4.9.3.- Cobre.....	45
6.- Dosis.....	46
6.1.- Introducción legislativa Española.....	46
6.2.- Dosis en animales.....	50
6.3.- Dosis contra las plagas.....	53
6.4.- Acumulación, efecto multiplicador.....	61

7.- Inactivación y degradación.....	64
7.1.- Introducción.....	64
7.2.- Definiciones.....	65
7.3.- Mecanismos de degradación e inactivación de pesticidas.....	71
7.3.1.- Introducción.....	71
7.3.2.- Aspectos generales de los procesos de degradación.....	72
7.3.3.- Mecanismos de degradación de pesti- cidas organoclorados.....	77
7.3.4.- Mecanismos de degradación de pesti- cidas organofosforados.....	81
7.3.5.- Mecanismos de degradación de los carbamatos.....	83
7.3.6.- Mecanismos de degradación de los ácidos orgánicos.....	86
7.3.7.- Mecanismos de degradación de los piretroides.....	87
8.- Análisis químicos de pesticidas.....	88
8.1.- Determinación analítica de pesticidas inorgánicos en laboratorio.....	88
8.2.- Determinación analítica de pesticidas orgánicos en laboratorio.....	89
8.2.1.- Extracción y purificación del pesticida.....	90
8.2.2.- Detección y determinación bioquímica...	93
8.2.3.- Cromatografía de gases.....	94
8.2.4.- Cromatografía líquida de alta presión..	97
8.2.5.- Espectroscopia infrarroja.....	97
8.2.6.- Otras técnicas.....	98

9.- Comportamiento, procesos y evolución de los pesticidas y sus residuos de cara a su influencia en la calidad de las aguas subterráneas.....	99
9.1.- Generalidades.....	99
9.2.- Procesos de los pesticidas en el suelo y subsuelo.....	100
9.3.- Aproximación a la cuantificación de la persistencia de los pesticidas en el suelo.....	103
9.4.- Sorción de los pesticidas en el suelo y subsuelo.....	105
9.5.- Movimiento de los pesticidas a través del suelo y subsuelo.....	111
9.6.- Comportamiento de los pesticidas ante diferentes rocas.....	115
10.- Introducción a la modelización matemática del movimiento de los pesticidas hacia y en las aguas subterráneas.....	123
11.- Métodos alternativos.....	127
12.- Mecanismos de depuración y tratamiento de las aguas contaminadas por pesticidas.....	132
12.1.- Tratamientos de depuración.....	132
12.2.- Acuíferos contaminados por pesticidas.....	134
13.- Legislación y Normativas.....	138
13.1.- Legislación Española y Europea.....	138
13.2.- Legislación Americana y recomendaciones de Organismos Internacionales.....	143

14.- Conclusiones y sugerencias.....	146
15.- Bibliografía.....	152
ANEXOS	177

EQUIPO DE TRABAJO.

El equipo de trabajo, bajo la supervisión de D. Juan Antonio López Geta, Ingeniero de Minas, Jefe de Servicio del IGME, ha sido el siguiente:

IGME:

D. Gerardo Ramos González. Ingeniero de Minas. Director del Proyecto.

Dña. Paloma Navarrete Martínez. Química.

D. Pedro Nieto López-Guerrero. Ingeniero Industrial.

INGYMA S.A. (c/Móller 66; 28029 Madrid. Telf.: (91) 441.34.91):

D. José María Catalán Alonso. Doctor Ingeniero de Minas, Master en Contaminación Ambiental, Coordinador del equipo inter y multidisciplinar.

Dña. María Isabel Hernández Muñoz. Licenciada en Ciencias Químicas, Master en Contaminación Ambiental.

Don Jesús Marín de la Huerta. Ingeniero de Minas.

Dña. Cristina Correa Sáinz. Licenciada en Ciencias Químicas.

Don José Catalán Lafuente. Doctor en Ciencias Químicas.

Dña. María del Pilar Catalán Alonso. Licenciada en Farmacia, Master en Contaminación Ambiental.

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS PESTICIDAS EN LA CALIDAD DE LAS
AGUAS SUBTERRANEAS.**

1.- INTRODUCCION.

Como consecuencia del "Estudio de la Influencia de los Pesticidas en la Calidad de las Aguas Subterráneas (I.G.M.E. 1987)", dentro del "Proyecto para Estudios Especiales de Desarrollo Tecnológico en la Lucha contra la Contaminación de Acuíferos (I.G.M.E. 1987-88)", se pretende conseguir como objetivo final marcar las líneas de actuaciones e investigaciones futuras sobre la influencia de los pesticidas en la calidad de las aguas subterráneas.

Este estudio ha sido planteado como una primera etapa en que se pretende recopilar y analizar la información existente sobre la influencia de los pesticidas en la calidad de las aguas subterráneas, y que sirva de base para vislumbrar los problemas y necesidades en nuestro país, así como para marcar las pautas de actuación e investigación en el futuro.

Como todo estudio básico, su contenido ha tratado de incluir los principios, fundamentos y mecanismos que de forma directa o indirecta intervienen o se relacionan con la influencia de los pesticidas en la calidad de las aguas subterráneas.

La contaminación del agua por pesticidas presenta características especiales, ya que estas sustancias son tóxicas para diversas formas de vida animal y vegetal. Los pesticidas, una vez aplicados, son arrastrados por las corrientes de aire y de agua, siendo transportados a grandes distancias. Los residuos volátiles, al pasar a la atmósfera vuelven de nuevo a ser precipitados por la lluvia en otros lugares distintos a aquellos en donde se utilizaron.

Existen pesticidas que se degradan muy lentamente, lo que hace que su acción nociva se prolongue más (como por ejemplo el DDT). Por otra parte, ciertos productos de degradación de pesticidas son más tóxicos que los propios productos de partida e incluso afectan tóxicamente a especies a proteger, además de a la vida misma de los seres humanos.

De una manera u otra los pesticidas persistentes y sus productos de degradación tóxicos permanecen en el terreno el tiempo suficiente para que puedan ser arrastrados por las aguas de lluvia o las de riego hacia corrientes superficiales y/o subterráneas.

De lo anterior se infiere que es necesario conocer la incidencia de los pesticidas sobre la calidad de las aguas subterráneas, debido a su impacto sobre el medio ambiente y la población humana, por lo que está justificado iniciar estudios sobre este tema. Dado que no se poseen suficientes conocimientos sobre la in-

fluencia de los pesticidas en las aguas subterráneas se ha de empezar por la fase básica en toda investigación o actuación consistente en recopilar información, tanto a nivel nacional como internacional, con especial hincapié en la legislación española y europea existente, que sirva para marcar líneas y fijar metas a alcanzar en investigaciones y actuaciones futuras en España, que permitan un mejor conocimiento de la realidad en nuestro país de este tema.

2.- ANTECEDENTES.

Los pesticidas son productos sintéticos tóxicos destinados a establecer un control químico sobre los parásitos, tanto animales como vegetales, que constituyen las plagas. La contaminación por estos productos es muy peligrosa al no ser ésta visible, ni ser sus efectos inmediatos. No hay que perder de vista, de todas formas, que estos productos son los "tóxicos necesarios".

El empleo sistemático de pesticidas en la agricultura se inició hace algo más de cien años y su consumo ha ido en aumento, sobre todo a partir de 1.939 en que se descubrió por parte del Dr. Muller las propiedades insecticidas del DDT (el producto había sido sintetizado ya por Zeidler a finales del siglo XIX), con un nuevo incremento en su consumo a partir de 1.943 con la introducción de los ésteres fosfóricos y otros plaguicidas orgánicos.

Según estudios realizados y experiencias recogidas, los daños ocasionados por las plagas en cultivos no protegidos por pesticidas, alcanzan valores que pueden ser del orden del 30 al 90 % de la cosecha. El empleo ordenado de productos fitosanitarios, redu-

ce estas mismas pérdidas a valores del 8 al 15 %.

De aquí la necesidad de producir y usar pesticidas para luchar contra las plagas naturales (insectos, roedores, malas hierbas, mohos, etc.), tanto para aumentar la producción de alimentos como para combatir especies dañinas para la salud humana.

Los pesticidas han contribuido y contribuyen a prolongar la vida de los seres humanos, mitigando el hambre y evitando la propagación de enfermedades; ahora bien, en la década de los 60, surgieron las primeras alusiones al peligro que entraña para la integridad de los sistemas ecológicos la utilización masiva de los modernos plaguicidas. Estos pesticidas que de forma inmediata sirven para mejorar la calidad de vida del género humano, originan efectos secundarios sobre el medio ambiente, dando lugar a problemas de contaminación que atentan contra la vida misma de los seres humanos y de la naturaleza. Además, las especies perjudiciales se han inmunizado mediante efectos mutágenos, por lo que se ha hecho necesario crear nuevos y más dañinos pesticidas.

Ante los efectos contaminantes de los pesticidas, la EPA en Estados Unidos empezó en 1973 a restringir el uso del DDT, prohibiendo a finales de 1974 la fabricación de aldrin y dieldrin. La directiva del Consejo de Europa (75/440/CEE) de 16 de Junio de 1975 para las aguas de Categoría A, (aguas que sólo precisan una filtración rápida y desinfección), estableció como índice imperativo de calidad menos de 0.001 mg/l de pesticidas totales en el agua de abastecimiento. No obstante, los ciclos ecológicos en los que estos productos están introducidos, no conocen fronteras. Actualmente se está realizando un gran desarrollo legislativo, en especial en la Comunidad Económica Europea, sobre el uso y abuso

de los pesticidas.

Al aplicar los pesticidas a los distintos cultivos, además de su efecto sobre las plagas, se disuelven en las aguas las cuales, al infiltrarse, pueden contaminar los acuíferos. Además de esta posibilidad de contaminación del acuífero, las aguas subterráneas son contaminadas como consecuencia del extraordinario aumento que ha experimentado la contaminación de las aguas superficiales, que al llegar a determinadas zonas de fácil infiltración (zonas vulnerables), se mezclan con las subterráneas contaminando peligrosamente los acuíferos, poniendo en entredicho el criterio que aún se sustenta, de que las fuentes ideales para la captación de aguas para la bebida con potabilidad adecuada son en principio las aguas profundas (manantiales y pozos) y, en su defecto, los ríos en sus cabeceras.

De aquí se ve la necesidad de ampliar la investigación sobre la influencia de los pesticidas en la calidad de las aguas subterráneas, su concentración y persistencia, a fin de llegar a conocer su incidencia en el medio natural y en la población que, en último caso, es quien consume tanto los productos tratados, como las aguas subterráneas susceptibles de estar contaminadas.

3.- OBJETIVOS DEL PROYECTO.

El planteamiento general del "Estudio de la Influencia de los Pesticidas en la Calidad de las Aguas Subterráneas" es la recopilación, análisis y síntesis de la información existente a nivel nacional e internacional, con especial hincapié en la legislación española y europea, de tal manera que permita marcar las líneas

de investigaciones y actuaciones futuras, expresando la información lo más claramente posible de forma que se facilite la elección y toma de decisiones de las líneas de investigación y actuaciones futuras.

En concreto los objetivos a alcanzar son:

- 1.- Realización de una recopilación bibliográfica intensiva y extensiva sobre los pesticidas y su influencia en la calidad de las aguas subterráneas, a nivel nacional e internacional, recopilando las legislaciones existentes, especialmente la española y europea.
- 2.- Estudio de los efectos de los pesticidas (primarios y secundarios) e índices de inmunización y la influencia de los mismos sobre la calidad del agua subterránea.
- 3.- Realización de un estudio de inactivación y de degradación de los pesticidas.
- 4.- Estudio de los mecanismos de depuración de las aguas superficiales y subterráneas, en especial estas últimas, contaminadas con pesticidas, haciendo hincapié en aquellas aguas subterráneas utilizadas para abastecimiento urbano.
- 5.- Estudio de la correcta utilización de los pesticidas y de las dosis necesarias para luchar contra las plagas y las perjudiciales para el hombre y el medio natural.
- 6.- Estudio de métodos alternativos a los pesticidas peligro-

7.- Recomendaciones sobre los estudios de investigación y actuaciones futuras.

8.- Un objetivo de gran importancia e interés para conocer la influencia de los pesticidas en la calidad de las aguas subterráneas surgido al desarrollar el presente proyecto, ha sido el estudio de los mecanismos y procesos del movimiento y comportamiento de los pesticidas en el suelo y subsuelo.

4.- TIPOS Y ACCIONES DE LOS PESTICIDAS.

4.1.- INTRODUCCION.

El crecimiento que ha experimentado el uso de pesticidas ha conducido en la actualidad a la existencia de una gran variedad de pesticidas en el mercado.

Para el objeto del presente estudio se han clasificado los pesticidas según su composición química en:

- * Plaguicidas inorgánicos. (I)
- * Extractos vegetales. (P)
- * Organoclorados. (CL)
- * Organofosforados. (F)
- * Carbamatos. (C)
- * Compuestos organomercuriales. (M)
- * Derivados del fenol. (FE)
- * Ácidos orgánicos. (O)
- * Derivados de la urea. (U)
- * Derivados de la amida. (A)
- * Otros. (OT)

Las diferentes propiedades de inactivación, degradación, movilidad, etc., tan importantes para este estudio, son función directa de su composición química.

En la tabla 4.1 se presenta una lista de los pesticidas más comunes, ordenados alfabéticamente y especificando a qué grupo de los anteriores pertenecen.

Tabla 4.1.

CLASIFICACION

Abate (ver Temafos)	F
Acetato de fenilmercurio	M
Alacloro	A
Aldicarb (Temik)	C
Aldrin	CL
Aloclor 1254	PCB
Aminotriazol	OT
Arseniato cálcico	I
Arseniato disódico metano	I
Arseniato de plomo	I
Arseniato sódico	I
Arsenito cálcico	I
Arsenito sódico	I
Atgardvet (ver Dimetilfosfotigmina)	F
Atracina	CL
Azufre micronizado	I
Bayoxón	F
Baytex (ver Fentión)	F
Benomilo	C
BHC o HCH	CL
Bromuro de metilo	OT
Butacloro	A
Butilato	C
Captán	CL
Carbaril (Sevin)	C
Carbofenotión (Tritión)	F
Carbosulfán	C
Carbofurano	C
Cicloato	C
Cihexaestán (Cihexatín)	OT
Cihexatín (ver Cihexaestán)	OT
CIPC (ver Cloroprofan)	C
Cipermetrin	P
Clorbromurón	U
Clorizadona	CL
Clorodano	CL
Cloromequat	CL
Cloropirifox (Dursban)	F
Cloroprofan (CIPC)	C
Cloroxurón (Tenorán)	U
Cloruro de cadmio	I
Co-Ral	F
2,4-D	O
Dalapón	O
2,4-DB	O
DBCP	CL
DBP	CL
DDD (TDE)	CL
DDDE	CL
DDE	CL
DDT	CL
DDVP (Diclorovos)	F
Delnav	F
Deltametrin	F
Demetón-O	F
Demetón-S	F
2,4-D ésteres	O

Tabla 4.1. (Continuación)

CLASIFICACION

Diacinón	F
Dialato	C
Diazoxón	F
Dibrom	F
Dicamba	O
Diclorovós (ver DBVP)	F
Dicofol	CL
Dieldrin	CL
Dimetilfosfotigmina (Atgardvet)	F
Dimetoato	F
Dinitramina	OT
Dióxido de azufre	I
Dipterex (ver Triclorofón)	F
Diquat	OT
Disulfotón (ver Di-syston)	F
Di-systón (Disulfotón)	F
Diurón	U, CL
DNBP	FE
DNC	FE
Dursban (ver Cloropirifox)	F
Ekatin (ver Tiometón)	F
Endosulfán	CL
Endotal	O
Endrin	CL
EPN	F
EPTC	C
Etilpirimifós	F
Etión	F
Fenac	O
Fenamifós	F
Fenclorofós (ver Ronnel)	F
Fenitrotión (Sumitión)	F
Fenkaptón	F
Fentión (Baytex)	F
Fenurón	U, FE
Fenvalerato	P
Ferban	C
Fluometurón	U
Fonofós	F
Forato	F
Fosdrin (Mevinfos)	F
Fosfamidón	F
FW-152	CL
Gesapin	F
Gusathión (ver Metilazinfós)	F
Guthión	F
HCH o BHC	CL
Heptacloro	CL
Heptacloroepóxido	CL
IMHP	OT
Ioxinil-Octano	OT
IPC (ver Profas)	C
Isodrin	CL
Isoproturón	U
Keithano	CL
Lindano	CL
Linurón	U

Tabla 4.1. (Continuación)

CLASIFICACION

Maloxón	F
Malathión	F
Mancozeb	C
Maneb	C
MCPA	O
MCPB	O
Mercabam	F
Metabenzotiazurón	U
Metamsodio	C
Metilazinfós (Gusathion)	F
Metiloxidemetón	F
Metilparathión	F
Metilpirimifós	F
Metil systox-O	F
Metil systox-S	F
Metolacloro	A
Metomilo	C
Metoxicloro	CL
Metoxurón	U
Mevinfós (ver Fosdrin)	F
MMP	FE
Molinato	C
Monocrotofós	F
Monurón	U
Morfothiön	F
Naguvón	F
Nankor (ver Ronnel)	F
Naptalam-sodio	A
Nemacide	F
OMPA	F
Oxamilo	A
Oxido de etileno	OT
Paraquat	OT
Parathión	F
PCNB (ver Quintoceno)	CL
PCP	FE
Pebulato	C
Permetrin	P
Pertano	CL
Pirimicarb	C
Profam (IPC)	C
Propacloro	A
Propanil	A
Quintoceno (PCNB)	CL
Rogor (ver Dimeato)	F
Ronnel (Fenclorofos, Nankor)	F
Rotenone	P
Rothano (ver DDD)	CL
Sevin (ver Carberil)	C
Simacine	CL
Strobane	CL
Sulfato de cadmio	I
Sulfato de cobre	I
Sulfotep	F
Sumitiön (ver Fenitrotion)	F
Systox (ver Demetón)	F
2,4,5-T	O

Tabla 4.1. (Continuación)

	CLASIFICACION
TCA	OT
TDE (ver DDD)	CL
Telodrin	CL
Temefós (Abate)	F
Temik (ver Aldicarb)	C
Tenoran (ver Cloroxurón)	U
TEPP	F
2,4,5-T éster	O
Tetradifón	CL
Tiobencarb	C
Tiodán	CL
Tiometon (Ekatín)	F
Toxafeno	CL
2,4,5-TP	O
Triclorofón (Dipterex)	F
Trifluralino	OT
Tritión (ver Carbofenotión)	F
Vernolato	C
Zineb	C
Zinofós	F
Ziram	C

LEYENDA:

- I : PLASUICIDAS INORGANICOS**
- P : EXTRACTOS VEGETALES (PIRETROIDES)**
- CL : ORGANOCORADOS**
- F : ORGANOFOSFORADOS**
- C : CARBAMATOS**
- M : COMPUESTOS ORGANOMERCURIALES**
- FE : DERIVADOS DEL FENOL**
- O : ACIDOS ORGANICOS**
- U : DERIVADOS DE LA UREA**
- PCB : PCBs (Bifenilos policlorados)**
- A : DERIVADOS DE LA ANIDA**
- OT : OTROS**

En la tabla 4.2 se muestran los pesticidas más comunes clasificados según su composición y con su fórmula química. Es de anotar que muchos de los productos existentes en el mercado son nombres comerciales y consisten en mezclas de los pesticidas presentados en la tabla 4.2. Dicha tabla no es exhaustiva ya que se calcula que existen unos 200 principios activos y, a partir de éstos, se obtienen más de 4.000 pesticidas diferentes.

Además, en la tabla 4.2 se presentan las "acciones" de los pesticidas que, según el tipo de plaga contra la que luchan, se clasifican en:

- 1.- Insecticidas.
- 2.- Acaricidas.
- 3.- Rodenticidas.
- 4.- Molusquicidas.
- 5.- Repelentes.
- 6.- Algucidas.
- 7.- Fungicidas.
- 8.- Herbicidas.
- 9.- Fitorreguladores.
- 10.- Desinfectantes.

Junto a la acción de los pesticidas, en la tabla 4.2 se ha incluido la "categoría de toxicidad" que consiste en tres letras (p. ej. BAC):

* Primera letra: indica la peligrosidad para el hombre y el ganado.

* Segunda letra: peligrosidad para la fauna terrestre.

* Tercera letra: peligrosidad para la fauna acuicola.

Tabla 4.2.

Nombre Químico		ACCION TOXICOLOGIA
PLAGUICIDAS INORGANICOS		
Arseniato cálcico		INSECTICIDA Y HERBICIDA (CCB)
Arseniato dibásico acetato		HERBICIDA
Arseniato de plomo		INSECTICIDA Y FITORREGULADOR (P)
Arseniato sódico		INSECTICIDA
Arsenito cálcico		INSECTICIDA
Arsenito sódico		INSECTICIDA, HERBICIDA, ALBUICIDA y FUNGICIDA
Azufre micronizado		FUNGICIDA (AAA)
Cloruro de cadmio		FUNGICIDA
Dibúido de azufre		FUNGICIDA
Sulfato de cadmio		FUNGICIDA
Sulfato de cobre		MULFUNGICIDA y ALBUICIDA
EXTRACTOS VEGETALES (PIRETROIDES)		
Cipermetrin	alfa-ciano 3-fenoxibencil(+)-cis,trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato	INSECTICIDA (BAC)
Deltametrin	(S) alfa-ciano 3-fenoxibencil (R) cis 3-(2,2-dibromovinil) 2,2-dimetil ciclopropano carboxilato	INSECTICIDA (BAC)
Fenvalerato	alfa-ciano 3-fenoxibencil 2-(4-clorofenil) 3-metilbutirato	INSECTICIDA (AAC)
Permetrin	(3-fenoxifenil) metil(1R) cis, trans 3-(2,2-dicloroacetil) 2,2-dimetil ciclopropano carboxilato	INSECTICIDA (AC)
Rotenona	2R-(2a,6a,12a)-1,2,12,12a-tetrahidro-6,9-dioxo-2-(1-metiloxil) (1-benzo pirano(3,4-b)fora(2,3-b)oxazopirano-difurano)-one	INSECTICIDA Y ACARICIDA
ORGANOCORRADOS		
Aldrin	1,2,3,4,10,10-Hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-octahidro-1,4-endo, exo-5,8-dimetanoantialeno	INSECTICIDA (P)
Atracina	2-cloro-4-etilamino-6 isopropilamino-3-triazina	HERBICIDA (AAB)
BHC o HCH	mezcla de estereoisómeros 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano	INSECTICIDA-FUNGICIDA (P)
Capta	N-triclorometil tetratrahidofthalida	FUNGICIDA (AAC)
Clorizadona	5-amio 4-cloro 2-fenil 3-(2H)-piridiazona	FUNGICIDA (AAA)
Clordano	2,3,4,5,6,7,8,9-Octacloro-2,3,2a,4,7,7a-hexahidro-7-metanoisodano	INSECTICIDA (P)
Cloromequat	Ion 2-clorantil trimetilamonio	FITORREGULADOR (AAA)
DCCP	1,2-Dibromo-3-Cloropropano	FUMIGANTE (P)
DDP	p,p'-Diclorodibenzoteno	REPELENTE
DDT (TDE)	1,1-Dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano	INSECTICIDA
DBE	1-Cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etilano	
DDE	1,1-Dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etileno	INSECTICIDA
DOT	1,1,1-Tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano	INSECTICIDA (P)
Dicofol	1,1-bis(p-clorofenil)2,2-tricloroetanol	ACARICIDA (BAC)
Dieldrin	1,2,3,4,10,10-Hexacloro-exo-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-endo, exo-5,8-dimetanoantialeno	INSECTICIDA (P)
Dibuth	3-(3,4-Diclorofenil)-1,1-dimetilurea	HERBICIDA (AAB)
Endosulfm	6,7,8,9,10,10-hexacloro 1,5,5,6,9,9-hexahidro 6,9-otano 2,4,3-benzodiazotiofipia 3-tiido	INSECTICIDA (BCC)
Endrin	1,2,3,4,10,10-Hexacloro-exo-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4,5,8-endo, endo-dimetanoantialeno	INSECTICIDA (P)
FN-152	4,4'-Dicloro-alfa-diclorometilbenzohidrol	
Heptacloro	1,4,5,6,7,8,9-Heptacloro-2a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoisodano	INSECTICIDA (P)
Heptaclorosepóxido	1,4,5,6,7,8,9-Heptacloro-2,3-epoxi-2,3,2a,4,7,7a-hexahidro-4,7-metanoisodano	INSECTICIDA (P)
Isodrin	1,2,3,4,10,10-Hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-octahidro-1,4,5,8-endo, endo-dimetanoantialeno	
Kelthane	4,4'-Dicloro-alfa-triclorometilbenzohidrol	INSECTICIDA
Lindano	gamma-isómero de 1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano	INSECTICIDA (CCC)
Metoxicloro	1,1,1-Tricloro-2,2-bis(p-metoxifenil)etano	INSECTICIDA (AAB)
Perthano	2,2-Dicloro-1,1-bis(p-etilfenil)etano	INSECTICIDA
Quintarona (PCNB)	2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina	FUNGICIDA (BAA)
Rothon (ver DDD)		

Tabla 4.2. (Continuación)

	<u>Nombre Químico</u>	<u>ACCION TOXICOLOGIA</u>
Sinacina	2-Cloro-4,6-bis(2,4,6-triacina)	HERBICIDA (AAA)
Strobano	mezcla de terpenos clorados	
Tebufos	Octaclorobis(2,4,6-triacina)hexafluorofosfano	
Tetradifm	2,4,4',5-tetraclorodifluorotolueno	ACARICIDA (AAA)
Tiodan	6,7,8,9,10-Hexacloro-1,5,3a,6,7,9a-hexahidro-8,9-metano-2,4,3-benzodioxepina-3-bóxido	
Toxafeno	mezcla de los isómeros del octaclorocumfeno	PLAGUICIDA (P)
ORGANOFOSFORADOS		
Bayoxón	Fosfato de O,O-Dimetil-O-(4-metilimidazol-5-tolilo)	
Carbofosfida (Trifida)	Ditiofosfato de O-(p-clorofenilmetil)O,O-dietilo	ACARICIDA-INSECTICIDA (CCC)
Clorpirifox (Dursban)	Tiofosfato de 2,3,4-Tricloro-2-piridilo	INSECTICIDA (BDC)
Co-Ral	Tiofosfato de O,O-Dimetil O-3-cloro-4-etil-2-oxo-2H-1-benzoxepin-7-ilo	
DDVP (Dichlorovos)	Fosfato de O,O-Dimetil-2,2-Diclorovinilo	INSECTICIDA (CCB)
Delsav	2,3-p-Dioxanoditio-bis(O,O-Dietil diftiofosfato)	INSECTICIDA
Demeton-O	Tiofosfato de O,O-Dietil S-etil-2-tioetilo	INSECTICIDA
Demeton-S	Fosforotiolato de O,O-Dietil S-etil-2-tioetilo	INSECTICIDA
Diazinón	Tiofosfato de O,O-Dietil S-(2-isopropil-4-metil pirimidilo)	INSECTICIDA (BDB)
Diazoxin	Fosfato de O,O-Dietil-O-(2-isopropil-4-metil-4-pirimidilo)	
Dibrom	Dimetilfosfato de 1,2-Dibromo-2,2-dicloroetilo	INSECTICIDA
Dimetilfosfoguina (Algarvet)		INSECTICIDA
Dinotoato	Ditiofosfato de O,O-Dietil S-(R-metilacetamida)	INSECTICIDA (BDA)
Di-syston (Diselfotón)	Ditiofosfato de O,O-Dietil S-(2-etilimidilo)	INSECTICIDA (CCC)
EPA	Tiofosfato de O-etil O-p-nitrofenil fenilo	INSECTICIDA
Etilpirinifós	Tiofosfato de 2-ditilimidio 4-etilpiridilo 4-ii dietil	INSECTICIDA
Eliha	O,O,O',O'-Tetraetil S,S'-metileno-bis-tiofosfato	INSECTICIDA-ACARICIDA (CCC)
Fenamifós	4-(metilimidio-tolil) etil isopropil metilfosfato	INSECTICIDA (CCC)
Fenclorofós (ver Ronnel)		
Fenitrothio (Sumitón)	Tiofosfato de O,O-dietil O-3-etil-4-nitrofenilo	INSECTICIDA (BDB)
Fenkaptho	Ditiofosfato de O,O-dietil S-(2,5-diclorofenilmercaptometilo)	
Fentón (Baytex)	Tiofosfato de O,O-Dimetil-O-(4-metilimidazol-5-tolilo)	INSECTICIDA (BDB)
Fonofós	O-etil S-fenil etil diftiofosfato	INSECTICIDA (BDC)
Forato	Ditiofosfato de O,O-dietil S-etilimidilo	INSECTICIDA (CCC)
Fosdrín (Nevinfós)	Fosfato de dietil 1-carbamato-1-propeno-2-ilo	INSECTICIDA (CCC)
Fosfanidón	Fosfato de dietil étilimidio-1-clorocrotonil-(2)	INSECTICIDA (CCB)
Gesapín		INSECTICIDA
Guthión	Ditiofosfato de S-(2,4-ditio-4-oxo-1,2,3-benzotriazina-3-ilmetil) O,O-dietilo	INSECTICIDA
Haloxón	Tiofosfato de O,O-dietil S-(1,2-diclorofenilmetilo)	
Malathión	Ditiofosfato de O,O-dietil S-(1,2-diclorofenilmetilo)	INSECTICIDA (AAB)
Mercapán	Ditiofosfato de S-(1,2,3-benzotriazina-3-ilmetil) O,O-dietilo	INSECTICIDA-ACARICIDA (CCC)
Metilazínifós (Gusathión)	4-oxo 1,2,3-benzotriazina 3-ilmetil O,O-dietil diftiofosfato	INSECTICIDA (CCC)
Metiloxidometil	S2-etilmetilmetil O,O-dietil diftiofosfato	INSECTICIDA-ACARICIDA (CCB)
Metilparathión	Tiofosfato de O,O-dietil O-p-nitrofenilo	INSECTICIDA (BCC)
Metilpirinifós	Tiofosfato de 2-ditilimidio 4-etilpiridilo 4-ii dietil	
Metil systax-O	Tiofosfato de O,O-Dietil O-etil-2-tioetilo	
Metil systax-S	Fosforotiolato de O,O-Dietil S-etil-2-tioetilo	
Nevinfós (ver Fosdrín)		
Noocrotothio	Fosfato dietilico de S-bis(oxi S-metil) cis-crotonamida	INSECTICIDA-ACARICIDA (CCC)
Norfothión	Tiofosfato de O,O-Dietil S-(metilmetilcarbamilmetilo)	
Regaven		INSECTICIDA
Ronnel (ver Ronnel)		
Ronacido	Tiofosfato de S-(2,4-diclorofenil) O,O-dietilo	
OMPA	Octametilpentafluoramida	
Parathión	Tiofosfato de O,O-dietil O-p-nitrofenilo	INSECTICIDA (CCC)
Rogor (ver Dinotoato)		

Tabla 4.2. (Continuación)

<u>Nombre Químico</u>		<u>ACCION TOXICOLOGIA</u>
Quinal (Fenclorofos, Naxar)	Tiofosfato de O,O-dietil O-2,4,5-triclorofenilo	
Sulintop	Ahidrido bis-O,O-dietilfosforotónico	INSECTICIDA-ACARICIDA (DDB)
Sylin (var Quatón)		
Tometón (Mater)	Tiofosfato de O,O,O',O'-Tetrametil-O,O'-tiadi-p-fenileno	INSECTICIDA (DAB)
TEPP	Ahidrido bis-O,O-dietilfosforico	(P)
Tiometh (Elatin)	2-(etiltio)etil O,O-ditiofosfato	INSECTICIDA (DDB)
Triclorofos (Dipterex)	Fosfato de O,O-Dietil-tricloro-hidroxietilo	INSECTICIDA (DDB)
Zinofos	Tiofosfato de O,O-dietil O-(2-piracililo)	
CARBAMATOS		
Aldicarb	2-etil 2-(metiltio) propionaldehido O-(metilcarbamoyl)oxima	INSECTICIDA (CCC)
Bencnilo	Carbamato de metil N-1-(butilcarbamoyl) 2-benzimidazol	FUNGICIDA (AAB)
Butilato	N,N-diisobutil tiocarbamato de S-etilo	HERBICIDA (AAB)
Carbaril (Sevin)	1-Naftil-N-metilcarbamato	INSECTICIDA (DDB)
Carbofurano	2,3-dihidro 2,2-dimetilbenzofuran 7-ii-metilcarbamato	INSECTICIDA (CCC)
Carbosulfan	2,3-dihidro 2,2-dimetil 7-benzofuranil ((di)butilamino)tiocarbamato	INSECTICIDA (DDB)
Cicloato	N-etil N-ciclohexil tiocarbamato de S-etilo	HERBICIDA (AAB)
Cloroprofan (CIPC)	Isopropil N-(2-clorofenil)carbamato	HERBICIDA (AAA)
Dialato	N,N-diisopropiltiocarbamato de S-(2,3-diclorofenilo)	HERBICIDA (DAB)
EPTC	Dipropil tiocarbamato de S-etilo	HERBICIDA (AAA)
Ferban	Tris(N,N-dietiltiocarbamato) de hierro	FUNGICIDA (AAB)
Mancozeb	Complejo del ion Zn ²⁺ con 1,2-etilenditiotiocarbamato de amoníaco	FUNGICIDA (AAB)
Mameb	Pollinero del etileno 1,2-bis ditiocarbamato de amoníaco	FUNGICIDA (AAB)
Metansodio	Sal sódica del ácido metilcarbónico	HERBICIDA, FUNGICIDA, INSECTICIDA (DDB)
Metonilo	S-metil-N-(metilcarbamoyl)nitrocinolida	INSECTICIDA (CCB)
Molinato	N,N-bisamotiltiocarbamato de S-etilo	HERBICIDA (DDB)
Pebulato	S-propil butilolil tiocarbamato	HERBICIDA (DAB)
Pirimicarb	2-dietil sulfon 5,6-dietilpirimidin 4-ii diacetilcarbamato	INSECTICIDA (DDB)
Profam (IPC)	Isopropil N-fenilcarbamato	HERBICIDA (AAB)
Tiocarb	S-4-clorobencil N,N-dietiltiocarbamato	HERBICIDA (DAB)
Verolato	S-propil N,N-dipropiltiocarbamato	HERBICIDA (AAB)
Zineb	Etilen bis ditiocarbamato de Zinc	FUNGICIDA (AAA)
Ziran	Dietiltiotiocarbamato de Zinc	FUNGICIDA (AAC)
COMPUESTOS ORGANOMERCURIALES		
Acetato de fenilmercurio		DESINFECTANTE DE SEMILLAS Y FUNGICIDA (CCC)
DERIVADOS DEL FENOL		
DNP	2-noc-Detil-4,6-dinitrofenol	
DNC	Dinitrocresol	INSECTICIDA (CCC)
Fenarba	3-Fenil-1,1-dimetilurea	HERBICIDA
MHTP	3-Netil-4-etiltiofenol	
PCP	Pentaclorofenol	INSECTICIDA
ACIDOS ORGANICOS		
2,4-D	ácido 2,4-Diclorofenil acético	HERBICIDA y FITORREGULADOR (DDB)
Balapha	ácido 2,2-Dicloropropiónico	HERBICIDA (AAA)
2,4-DP	ácido 4-(2,4-Diclorofenil)butírico	HERBICIDA
2,4-D heteros	Butil, butoxietano (acetil), isopropil, propileno glicol butil eter	HERBICIDA y FITORREGULADOR (DDB)
Bicamba	ácido 2,4-dicloro-2-oxobutanoico	HERBICIDA (DDB)
Endotal	ácido 2,3-Diclorobutírico, 7-ambiciclo(2,2,1) heptano	HERBICIDA (AAB)
Fenac	ácido 2,3,4-Triclorofenil acético	HERBICIDA y FITORREGULADOR
NCPA	ácido 4-cloro-2-etilo fenacético	HERBICIDA (DDB)

Tabla 4.2. (Continuación)

<u>Nombre Químico</u>		<u>ACCION TOXICOLOGIA</u>
MCPB	ácido alfa-(4-cloro-2-metilfenoxi)butírico	HERBICIDA
2,4,5-T	ácido 2,4,5-Triclorofenoxi acético	HERBICIDA y FITORREGULADOR (CBC)
2,4,5-T éster	Butoxietanol	HERBICIDA y FITORREGULADOR
2,4,5-TP	ácido 2,4,5-Triclorofenoxi propiónico	HERBICIDA
DERIVADOS DE LA UREA		
Clorobromurba	3-(4-Bromo-3-clorofenil)-1-metoxi-1-metilurea	HERBICIDA
Cloroxurba (Tenorán)	N',4-(4-clorofenoxi)fenil N,N-dimetilurea	HERBICIDA (AAB)
Diurba (ver organoclorados)		
Fenurba (ver derivados del Fenol)		
Fluometurba	1,1-dimetil 3-(trifluorometilfenil)urea	HERBICIDA (AAA)
Isoproturba	3-(4-isopropilfenil) 1,1-dimetilurea	HERBICIDA (AAA)
Lisurba	3-(3,4-diclorofenil) 1-metoxi 1-metilurea	HERBICIDA (AAA)
Metabenzotiazurba	1-(benzotriazol 2-il) 1,3-dimetilurea	HERBICIDA (BBB)
Metoxurba	N'-(3-cloro 4-metoxifenil) N,N-dimetilurea	HERBICIDA (AAB)
Noaurba	N'-(4-clorofenil)-N,N-dimetilurea	HERBICIDA (P)
PCBs (Bifenilos policlorados)		
Aiclor 1254	mezcla de 18 PCBs distintos	INSECTICIDA
DERIVADOS DE LA AMIDA		
Alacloro	2-cloro,2',6'-dietyl N-(metoximetil)acetanilida	HERBICIDA (BBB)
Butacloro	2-cloro,2',6'-dietyl N-(butoximetil)acetanilida	HERBICIDA (AAB)
Metolacloro	2-cloro N-(2-etil 6-bifenil) N-(2-metoxi 1-metiletil)acetanilida	HERBICIDA (AAB)
Naptalan-sodio	Sal sódica del ácido N-1-naftiltalánico	HERBICIDA (AAA)
Oxamilo	5-metil-N,N'-dimetil-N-(metilcarbamoil)-1-tiozamidato	INSECTICIDA-NEMATOCIDA (CBB)
Propacloro	2'-Cloro N-isopropilacetanilida	HERBICIDA (BAC)
Propanil	N-(3,4-diclorofenil)propionamida	HERBICIDA (AAB)
OTROS		
Azinotriazol	3-amino 1,3,4-triazol	HERBICIDA (BBB)
Bromuro de metilo		FUMIGANTE GENERAL (D)
Cihexastán (Cihexatín)	Hidróxido de triciclohexilestaño	ACARICIDA (BBC)
Dinitramina	N,N-dietyl 2,6-dinitro 4-trifluorometil n-fenilendiamina	HERBICIDA (AAB)
Diquat	Dibromuro de 1,1'-Etilen-2,2'-bipirimidilium	HERBICIDA (CBA)
IMHP	2-Isopropil-4-metil-6 hidroxipirimidina	
Ioxinil-Octano	Octano de 4-hidroxi 3,5-diyodobenzonitrilo	HERBICIDA (BBC)
Oxido de etileno		FUNGICIDA-INSECTICIDA (AAB)
Paraquat	Dicloruro de 1,1'-Dimetil-4,4'-dipiridilium	HERBICIDA (CBA)
TCA	Tricloroacetato sódico	HERBICIDA (AAA)
Trifluralina	2,6-dinitro N,N-dipropil 4-trifluorometil anilina	HERBICIDA (AAC)

Atendiendo a los posibles riesgos, cada una de estas letras puede tomar las categorías siguientes:

- * Letra A: productos de toxicidad baja.
- * Letra B: productos de toxicidad moderada.
- * Letra C: productos muy peligrosos.
- * Letra D: productos extremadamente peligrosos.

En el Real Decreto 3349/1983 de la Legislación Española de 30 de Noviembre se establece la clasificación de los productos fitosanitarios atendiendo a sus posibles riesgos contra la salud humana en:

- * Baja peligrosidad.
- * Nocivos.
- * Tóxicos.
- * Muy tóxicos.

Actualmente se está en periodo de adecuación de los productos a la clasificación según el citado Real Decreto. En la tabla 4.2 se han conservado las categorías existentes anteriormente al Real Decreto 3349/1983 ya que en los catálogos y vademecum de pesticidas se presentan de esta manera.

En la tabla 4.2 también se observa la letra "P", que indica aquellos pesticidas "prohibidos" en la Orden del Ministerio de Agricultura de 4 de Diciembre de 1975 (B.O.E. de 24 de Diciembre de 1975) y posteriores (véase apartado 13 de Legislación).

4.2.- INSECTICIDAS.

Hay que destacar que el grupo de los insecticidas organocloro-

dos ha experimentado un declive debido a las restricciones legales impuestas para su utilización. El hueco dejado por los organoclorados ha sido ocupado principalmente por los organofosforados, y se ha intentado desarrollar el grupo de los carbamatos, aunque el éxito (entendiendo por tal obtener productos inocuos para el hombre y el medio ambiente) no ha acompañado mucho a las investigaciones. Sin embargo, el grupo de los piretroides estables a la luz, ha experimentado un gran avance en los últimos años. Se espera que en los próximos años los piretroides superen en utilización a los carbamatos y a los organofosforados.

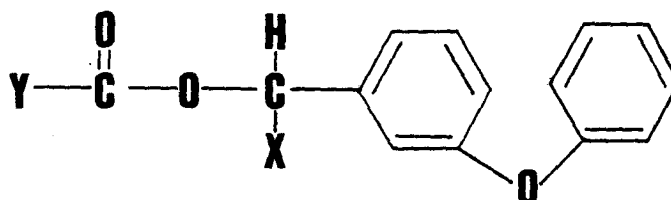
4.2.1.- PIRETROIDES.

Es el grupo con mayor futuro dentro de los insecticidas, habiendo experimentado un crecimiento importante desde su aparición en 1976. Son eficaces contra muchos tipos de insectos.

Los piretroides naturales no han tenido importancia como agroquímicos debido a su inestabilidad a la luz pero, con la aparición de los piretroides estables a la luz, como el Permetrin, Cipermetrin y Deltametrin, este sector se ha desarrollado considerablemente. Representa el grupo de crecimiento más espectacular en los últimos años, debido a su gran poder insecticida, acción de choque, persistencia y baja toxicidad para mamíferos.

El fallo fundamental de este grupo de productos es su gran actividad sobre depredadores naturales de ácaros, lo que ha provocado un espectacular desarrollo de estos parásitos en los últimos años. La investigación se centra ahora en productos con acción acaricida que eviten estos problemas.

La estructura general de los piretroides es:



La estructura específica de algunos piretroides según la fórmula anterior es:

Producto	X	Y
Cipermetrin	-CN	
Deltametrin	-CN	
Fenvalerato	-CN	
Permetrin	-H	

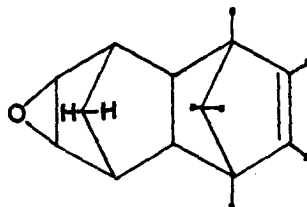
4.2.2.- ORGANOCLORADOS.

Poseen un amplio espectro de actividad y efectos de larga duración. Presentan problemas de persistencia por lo que su uso está en declive. Debido a su bajo coste, su utilización es alta en países subdesarrollados. Varios de ellos han sido prohibidos o se ha condicionado su uso.

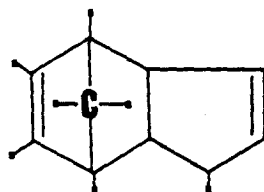
Durante mucho tiempo, este grupo de insecticidas fue líder en el consumo y contribuyó poderosamente a la lucha contra enfermedades transmitidas por los insectos, así como a la lucha contra plagas agrícolas. El uso masivo de los mismos y la acumulación de residuos en el suelo y en organismos vivos, ha provocado la prohibición de la inmensa mayoría de los productos de este tipo. Uno de los pocos autorizados en España es el Lindano, casi exclusivamente en forma granular, como insecticida aplicado al suelo.

La estructura de algunos organoclorados se muestra a continuación:

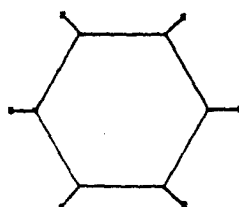
Endrin



Heptacloro



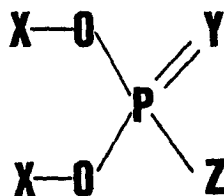
Lindano



Cl

4.2.3.- ORGANOFOSFORADOS.

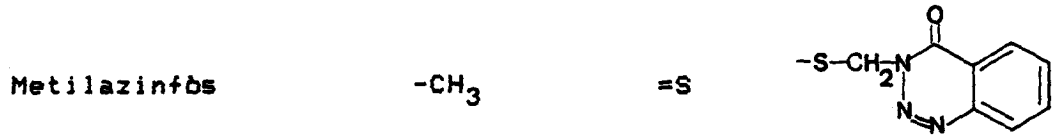
Se comercializan alrededor de 75 materias activas y se siguen investigando nuevos productos. En general, su manipulaci3n es peligrosa. Est3n en m3xima competencia con los piretroides, aunque sigue aumentando la aparici3n de nuevas materias activas y las mezclas con los piretroides. Debido a las restricciones en el consumo de insecticidas organoclorados se produjo un consumo masivo de compuestos de este grupo lo que provoc3 la aparici3n de grandes problemas de resistencia adquirida por las plagas contra las que se pretende luchar, que tratan de subsanarse con la aparici3n de nuevos productos. La estructura principal es:



La estructura especifica de algunos de ellos es:

Producto	X	Y	Z
DDVP	-CH ₃	=O	-O-CH=CCl ₂
Dimetoato	-CH ₃	=S	-S-CH ₂ CONHCH ₃
Malathion	-CH ₃	=S	-S-CH-COOC ₂ H ₅ CH ₂ COOC ₂ H ₅

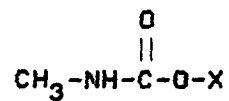
Producto	X	Y	Z
----------	---	---	---



4.2.4.- CARBAMATOS.

Un producto ampliamente utilizado es el Sevin cuya demanda sigue en aumento.

La estructura general es:

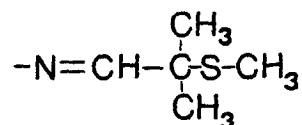


La estructura específica de algunos carbamatos es:

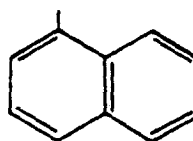
Producto

X

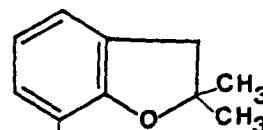
Aldicarb



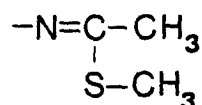
Carbaril



Carbofurano



Metomilo



Una propiedad interesante de este tipo de compuestos es la actividad pesticida conjunta de los carbamatos con los organoclorados y los organofosforados.

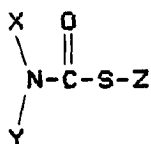
4.3.- HERBICIDAS.4.3.1.- CARBAMATOS.

Existen alrededor de 20 productos en esta clase que se pueden dividir en tres grupos:

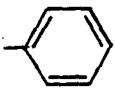
- a) Los primeros carbamatos (IPC y CIPC), de importancia decreciente en la actualidad,
- b) los tiocarbamatos que comprenden unos 10 productos,
- c) otros carbamatos.

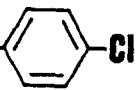
La mayoría de los carbamatos se aplican en el suelo y ofrecen un control selectivo de duración moderada.

La estructura general de los herbicidas tiocarbamatos es:



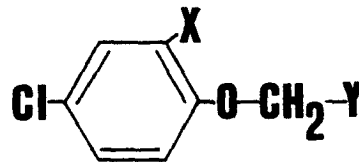
La estructura específica de algunos tiocarbamatos es:

Producto	X	Y	Z
Butilato	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Cicloato		$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Dialato	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CHCl}$
EPTC	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Pebulato	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$

Producto	X	Y	Z
Tiobencarb	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ - 
Vernolato	-(CH ₂) ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₃

4.3.2.- ACIDOS ORGANICOS.

Interfieren en el equilibrio hormonal de las plantas. Son productos selectivos para las malas hierbas de hoja ancha. El producto dominante es el 2,4-D (Herbicida, véase tabla 4.1). En los últimos 15 años no se han introducido nuevos productos de este grupo. La estructura general de estos herbicidas es:

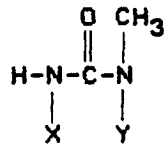


Siendo la estructura específica de algunos de ellos:

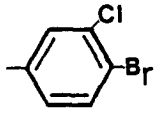
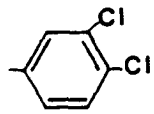
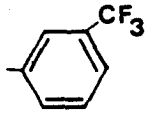
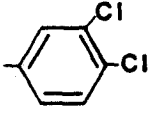
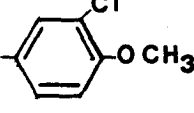
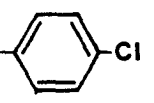
Productos	X	Y
2,4-D	-Cl	-COOH
2,4-DB	-Cl	-CH ₂ -CH ₂ -COOH
MCPA	-CH ₃	-COOH
MCPB	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -COOH

4.3.3.- DERIVADOS DE LA UREA.

Son herbicidas selectivos de aplicación en el suelo. Existen en esta clase más de 30 productos, pero sólo la mitad tiene importancia comercial. Todas las ureas son muy efectivas para la eliminación de plantas jóvenes en semilleros. El más importante es el Linurón. La estructura general de los derivados de la urea es:

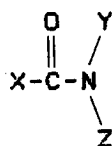


La estructura de algunos derivados de la urea es:

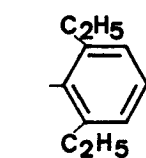
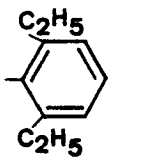
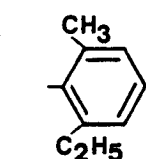
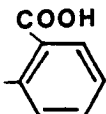
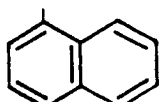
Producto	X	Y
Clorbromurón		-OCH ₃
Diurón		-CH ₃
Fluometurón		-CH ₃
Linurón		-OCH ₃
Metoxurón		-CH ₃
Monurón		-CH ₃

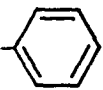
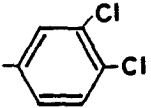
4.3.4.- DERIVADOS DE LA AMIDA.

Se utilizan generalmente en preemergencia para controlar gramíneas y malas hierbas de hoja ancha. Existen más de 20 productos distintos de los cuales aproximadamente la mitad tienen importancia comercial. El producto dominante es el Alacloro. La estructura general de estos compuestos es:



La estructura específica de algunos de estos compuestos es:

Producto	X	Y	Z
Alacloro	$-\text{CH}_2-\text{Cl}$		$-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3$
Butacloro	$-\text{CH}_2-\text{Cl}$		$-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
Metolacloro	$-\text{CH}_2-\text{Cl}$		$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$
Naptalam		-H	

Producto	X	Y	Z
Proacloro	$-\text{CH}_2-\text{Cl}$		$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Propanil	$-\text{C}_2\text{H}_5$		$-\text{H}$

4.4.- FUNGICIDAS.

4.4.1.- INORGANICOS.

En este gran grupo los principales fungicidas son los compuestos de azufre y de cobre. Existen más de 200 productos fabricados a partir del azufre. El cobre es un fungicida clásico de acción preventiva, amplio campo de actividad y buena persistencia. En el mercado, el cobre aparece bajo diversas combinaciones químicas.

4.4.2.- CARBAMATOS (DITIOCARBAMATOS).

Es el grupo más grande de los fungicidas aunque está descendiendo actualmente su consumo. Existen alrededor de unos 10 productos. El Mancozeb y el Maneb son los más vendidos. En los últimos 20 años no han aparecido nuevos productos de este tipo. Se utilizan en muchos cultivos con amplio espectro de actividad contra enfermedades foliares. La estructura de algunos ditiocarbamatos es la siguiente:

5.- EFFECTOS DE LOS PESTICIDAS.

5.1.- PELIGROS GENERALES DE LOS PESTICIDAS PARA EL HOMBRE Y EL MEDIO AMBIENTE.

El control de las plagas y vectores (medios de transmisión) de las enfermedades de los cultivos se ha apoyado, de forma creciente, en el uso de los pesticidas químicos. Sin embargo, aún cuando el uso del pesticida se haga de acuerdo con unas normas muy estrictas para evitar daños, pueden provocar efectos indeseables y hasta cierto punto inevitables.

Con suma frecuencia se emplean todavía los pesticidas en forma indiscriminada. Esto implica que no se tienen en cuenta o no se considera suficientemente: a) la posibilidad de aprovechar aquellos factores bióticos y abióticos que ocurren naturalmente y que ayudan a reducir la abundancia de plagas y la incidencia de enfermedades; b) los medios para reducir la probabilidad de que se desarrolle una resistencia en las plagas; c) el posible daño a otros animales, plantas y funciones del ecosistema, en las zonas en que se aplican los pesticidas y fuera de ellas; y d) los peligros para la salud de las personas que participan en la producción y aplicación de los pesticidas, y las que sufren los efectos de los mismos (los consumidores).

Pueden establecerse dos categorías principales de efectos indeseables como resultado del uso indiscriminado de los pesticidas: a) desarrollo de resistencia en las especies de plagas; y b) impacto sobre las especies y ecosistemas que no se tenía intención de perjudicar.

El mecanismo por el que los pesticidas ejercen efectos tóxicos sobre los organismos no se conoce con exactitud. Se cree que se disuelven en la membrana adiposa que rodea las fibras nerviosas interfiriendo ahí con el transporte vital de iones dentro y fuera de la fibra. Este último proceso está implicado en la transmisión de impulsos eléctricos a lo largo de la misma. Los efectos son temblores y convulsiones, además de haberse observado que actúan como cancerígenos para los humanos. Se depositan principalmente en las grasas y en sentido decreciente en el hígado, músculos, bazo y sangre de los animales, y se acumulan a lo largo de la cadena trófica. Por ejemplo, los análisis muestran, en conjunto, niveles más altos de residuos organoclorados en pájaros que se alimentan de otros animales (insectos principalmente) que en especies de herbívoros. Posteriormente en el apartado de dosis se estudiará el efecto acumulativo o multiplicador en la cadena trófica.

El DDT se disuelve bien y tiende a concentrarse en las grasas y aceites de todos los organismos vivos, llegando a producirse un fenómeno multiplicador al concentrar ciertas especies grandes cantidades de DDT y otros pesticidas. En casos de envenenamiento accidental del hombre por DDT se ha constatado un incremento de la excitabilidad del sistema nervioso. En el hombre el DDT se almacena en grasas, hígado, músculos, bazo y sangre de tal forma que 46 mg de DDT incrementan en 4 veces los tumores hepáticos, pulmonares y linfoides, detectándose su presencia en la leche materna.

Los pesticidas más tóxicos para el hombre son los organofosforados, sin embargo, se desactivan en el ambiente con una rapidez muy superior a los organoclorados. Esta falta de persistencia los

hace efectivos sólo en la zona inmediata a su aplicación. Una intoxicación por organofosforados causa temblores en el sistema muscular involuntario, convulsiones y, por fin, la muerte. Es de señalar que algunos organofosforados son utilizados en la guerra química. También a los organofosforados se les han observado efectos cancerígenos.

Los efectos perjudiciales que más resaltan son la contaminación de los productos del campo y de animales que se emplean para la alimentación humana, la disminución o desaparición de especies útiles para la agricultura y el aumento de otras perjudiciales por eliminación de sus predadores. En especial los insecticidas dañan la reproducción de los pájaros, que actúan como predadores de los insectos.

Para terminar este subapartado de generalidades sobre los efectos de los pesticidas comentar, como simple "botón de muestra", tres noticias aparecidas en el diario El País de Madrid en 1981 sobre los pesticidas.

Día 2 de Junio de 1981: En aguas valencianas se están produciendo muertes masivas de peces por el uso indiscriminado de pesticidas utilizados en la siembra del arroz. Según los responsables de la Delegación Provincial de Agricultura de Valencia, es imposible practicar un control exhaustivo y sólo se puede apelar a la responsabilidad de los agricultores. En Sueca aparecen en estas fechas diariamente de 1.500 a 2.000 peces muertos, a juicio del Alcalde de Sueca, el problema radica en que en muchas ocasiones las etiquetas de los pesticidas que están a la venta no indican el contenido real, que resulta ser más tóxico y contaminante que el anunciado en el envase. Por otro lado el Alcalde de Sueca

señala que el coste de la recogida y eliminación de los peces muertos de las playas para no causar mala impresión a los turistas le está costando al Ayuntamiento mucho dinero.

Día 2 de Junio de 1981: Informe preparado por las Naciones Unidas con motivo del Día Mundial del Medio Ambiente (5 de Junio) en el que se hace un llamamiento al "control de la producción, el uso y la venta de pesticidas". El informe de la ONU hace un llamamiento al reemplazo de los pesticidas persistentes actualmente en uso, por productos alternativos, menos perniciosos para el ambiente y que ofrecen menos posibilidades de acumulación en los alimentos.

Día 3 de Junio de 1981: Según las estadísticas de la OMS, los pesticidas envenenan a 500.000 personas todos los años, causando la muerte a 5.000 de ellas, la mayor parte de estas víctimas se producen en el Tercer Mundo, donde muchos usuarios se intoxican por causas aparentemente fútiles, tales como la utilización de botellas que contuvieron pesticidas para recoger aguas de bebida, o el uso de tambores de insecticida para recoger el agua de lluvia.

5.2.- RESISTENCIA DE LAS PLAGAS A LOS PESTICIDAS.

La aplicación repetida de pesticidas a una población de plagas puede traducirse en una selección intensiva hasta lograr una resistencia a los pesticidas aplicados. La resistencia a los pesticidas se encuentra en las plagas de los cultivos y los vectores de enfermedades tanto en vertebrados como en invertebrados y también en algunas especies vegetales. El número de especies resis-

tentes sigue aumentando, desarrollándose nuevos tipos de resistencia directa y cruzada. El número de especies artrópodos resistentes registrado en 1965 era de 182, y en 1981 se encontraban por lo menos 428 especies resistentes de una gran variedad de artrópodos, especialmente insectos. Esta resistencia implica aumentar la dosis o el uso de pesticidas más tóxicos.

Muchas veces los insecticidas constituyen un método de control para enfermedades como el paludismo, la fiebre amarilla, etc., pero la resistencia creciente a los productos organoclorados, organofosforados y carbamatos, reduce las posibilidades de elección de compuestos eficaces para el control de las especies transmisoras de estas enfermedades. En algunas partes, las enfermedades transportadas por estas especies, aumentan como consecuencia de esta resistencia, como es el caso de los mosquitos Anopheles.

Es generalmente conocida la resistencia a los compuestos organoclorados en las especies transmisoras de la fiebre amarilla y la filariasis y se ha traducido en retrocesos y aun fracasos en los programas para controlar estas enfermedades en algunos países. La resistencia a los productos organofosforados se está registrando ahora.

La mayor resistencia a los fungicidas por parte de los patógenos vegetales es motivo de creciente inquietud, ya que esto afecta al costo y la cantidad de los cultivos. La resistencia de un patógeno importante de un cultivo alimenticio podría tener un impacto considerable sobre las provisiones de alimentos. Se ha informado en todo el mundo de numerosos casos de resistencia, durante muchos años, y parece que no cabe esperar un éxito a

largo plazo en el control químico de las enfermedades micóticas.

5.3.- IMPACTO DE LOS PESTICIDAS SOBRE LOS ECOSISTEMAS.

Mucho se ha escrito sobre los efectos indeseables o perjudiciales en los organismos que no eran objeto de control, como resultado del empleo de pesticidas. Entre éstos figuran la reducción del potencial de reproducción, mortalidad excesiva de los predadores, mayor mortalidad de los agentes polinizadores, la conversión de plagas menores en plagas mayores, la resistencia en especies no receptoras y cambios en su conducta. Los experimentos en el terreno efectuados por los fabricantes de pesticidas a veces incluyen una valoración de los efectos sobre otras especies.

Es conocido el descenso de poblaciones de muchas aves de presa en Europa y América del Norte debido a los pesticidas. El DDT, aldrin y dieldrin, provocaron una mortalidad generalizada y fracasos de la reproducción en gran escala. Después de introducir medidas para restringir el uso de estos compuestos, muchas especies mostraron claros síntomas de recuperación.

Es fenómeno corriente el aumento de las especies de plagas, como resultado de la exterminación de predadores. Las plagas de menor importancia, controladas anteriormente por la predación, rápidamente se convierten en plagas importantes, que dañan los cultivos más severamente que el producido antes de aplicar los pesticidas.

La mortalidad de los polinizadores provocada por los pestici-

das es otro tema de importancia considerable. El aumento de la mortalidad en las especies polinizadoras puede afectar al éxito reproductivo de gran variedad de plantas, y por lo tanto puede tener suma importancia el impacto potencial de un aumento de la mortalidad de los polinizadores causado por la aplicación de pesticidas en los agroecosistemas.

Se desconoce en parte el efecto de los pesticidas sobre los microorganismos del suelo. Muchas bacterias son capaces de metabolizar y degradar los pesticidas. Sin embargo, se ha informado también de una disminución en los procesos de nitrificación y de descomposición de la celulosa, así como tasas más lentas de descomposición del mantillo.

Los herbicidas se emplean en tierras agrícolas y no agrícolas, incluso en vías acuáticas, caminos y bosques. El uso creciente de los herbicidas, con objeto de lograr el control completo de las malezas y un terreno limpio para el cultivo, provoca una reducción muy grande de las poblaciones de malas hierbas y de la fauna silvestre (tanto benéfica como plagas) que de ellas dependen. La mortalidad y descomposición de la vegetación en el agua probablemente alterará la composición del oxígeno en disolución, el contenido de nutrientes, y otros parámetros químicos del agua y del sustrato, lo que afectará a la comunidad animal que depende de la vegetación para su alimento, cobijo y lugar de reproducción.

Evitar el uso indiscriminado de herbicidas, reduciría la gravedad de sus efectos y permitiría llegar a una solución de transacción entre la eliminación necesaria de las malas hierbas, y el mantenimiento de la diversidad ecológica.

Por todo lo anterior, se recomienda que para lograr una buena práctica de aplicación, los pesticidas deben emplearse en forma cada vez más selectiva, es decir, adoptando el concepto de gestión integrada contra las plagas. No hay pesticidas seguros, sólo métodos seguros de aplicación. La experiencia enseña que la propia persistencia plantea problemas ecológicos; las desventajas ambientales de los pesticidas persistentes tienen que equilibrarse cuidadosamente frente a los beneficios que se obtienen de su aplicación. Por otra parte, y donde sea posible, deben evitarse las formulaciones que contengan, aparte del componente activo, otros materiales altamente tóxicos o persistentes. Por último y muy importante, debe prestarse especial atención a los pesticidas cuyo uso se prohíbe en el propio país productor.

Por otra parte, los residuos de los pesticidas que no actúan pueden ser transportados por las aguas (superficiales o subterráneas) y provocar efectos secundarios de magnitud irreparable a los diversos organismos e incluso al hombre que la consume.

5.4.- ESTUDIO DE LOS EFECTOS PARTICULARES DE CADA TIPO DE PESTICIDA SOBRE LA SALUD HUMANA.

5.4.1.- PESTICIDAS ORGANOCLORADOS.

5.4.1.1.- DDT.

Los pesticidas organoclorados se han utilizado ampliamente en agricultura y en programas de control del paludismo. El DDT es el

más común de los derivados organoclorados y antes de producirse su restricción en muchos países era el más usado por ser el más económico y probablemente uno de los más efectivos insecticidas sintéticos.

Los signos y síntomas de envenenamiento por altas dosis de DDT en el hombre incluyen parestesias (sensación anormal, rara, táctil y térmica) de lengua, labios y cara, aprensión, hipersusceptibilidad a los estímulos, irritabilidad, mareos, temblores y convulsiones.

El DDT fué prohibido en EEUU en 1972 para todo uso excepto el esencial para la salud pública y algunas aplicaciones menores de protección de cosechas donde no había otra alternativa eficaz. La decisión se tomó ante la amenaza de desequilibrio ecológico por el uso continuado del DDT, la incertidumbre sobre el efecto de la exposición prolongada continua y de la acumulación de bajas concentraciones de DDT en el hombre, y el desarrollo de cepas resistentes de insectos. Otros países han tomado medidas semejantes. En consecuencia otros pesticidas han reemplazado el DDT pero muchos de ellos son más tóxicos para el hombre.

5.4.1.2.- CICLODIENOS CLORADOS.

Los más comunes son Aldrin, Dieldrin, Endrin (estereoisómero del Dieldrin) Heptacloro y Clorodano. Estos compuestos estimulan el sistema nervioso cerebral y por ende muchos signos y síntomas de su envenenamiento se parecen al DDT, pero a diferencia de éste tienden a producir convulsiones antes de aparecer otros signos menos serios de enfermedad. Las personas envenenadas por insecti-

cidas de este tipo presentan cefaleas, náuseas, vómitos, mareos y sacudidas clónicas leves, pero algunas tienen convulsiones sin síntomas previos. Se dan anomalías electroencefalográficas en pacientes sin enfermedad clínica, antes y después de las convulsiones. A diferencia del DDT, los insecticidas con ciclodieno han causado numerosas muertes por envenenamiento agudo.

Estos pesticidas tienen el mayor potencial carcinógeno de todos los insecticidas. Por estas razones se prohibieron el Aldrin y el Dieldrin en EEUU en 1974 y en España posteriormente, así como el clorodano y el heptacloro para cosechas agrícolas. El uso de estos últimos se suspendió en 1976.

5.4.1.3.- OTROS HIDROCARBUROS CLORADOS

Este grupo de pesticidas incluye al Lindano y Toxafeno.

El Lindano causa signos de envenenamiento semejantes a los del DDT: temblores, ataxia, convulsiones y postración. En envenenamientos agudos llegan a darse violentas convulsiones.

En los últimos años ha sido el Toxafeno el pesticida cuantitativamente más utilizado en los EEUU. Al igual que los demás pesticidas organoclorados, la principal toxicidad del Toxafeno es la estimulación del sistema nervioso central. Parece metabolizarse muy fácilmente, y esto podría explicar la poca persistencia de este preparado comparada con la de otros pesticidas de hidrocarburos clorados. El Toxafeno induce, según se ha demostrado, tumores hepáticos en ratones y produce mutaciones. Estas observaciones llevaron a la drástica reducción

del uso del Toxafeno.

5.4.2.- EXTRACTOS VEGETALES (PIRETROIDES)

Se considera al piretro como el pesticida más inocuo porque su toxicidad primaria es baja. La escasa toxicidad de los piretroides en mamíferos se debe a su rápida biotransformación por hidrólisis de los ésteres, hidroxilación o ambas.

5.4.3.- ORGANOFOSFORADOS Y CARBAMATOS

Estos dos grupos de pesticidas se tratarán conjuntamente debido a que su acción toxicológica en el hombre es la misma.

a) Intoxicación aguda: Los síntomas gastrointestinales son los primeros en aparecer después de la ingestión e incluyen anorexia, náuseas y vómitos, cólicos abdominales y diarrea. Los efectos muscarínicos de una intoxicación severa se manifiestan, entre otras cosas, por extremada salivación, defecación y micción involuntarias, sudoración, lágrimas, bradicardia e hipotensión. El amplio espectro de efectos sobre el sistema nervioso central incluye confusión, ataxia, pérdida de reflejos, convulsiones generalizadas, coma y parálisis respiratoria central. El momento de la muerte después de una sola exposición aguda, puede variar desde menos de cinco minutos a casi veinticuatro horas, según la dosis, la vía, el agente y otros factores. La causa de la muerte es sobre todo por insuficiencia respiratoria acompañada generalmente de un componente secundario cardiovascular.

b) Intoxicación crónica: El cuadro clínico se inicia con perturbaciones sensitivas, ataxia, fácil fatigabilidad de las piernas, contracciones musculares, etc. Se puede llegar a la parálisis flácida total. La recuperación puede tardar dos o más años.

5.4.4.- DERIVADOS DEL FENOL

Los signos y síntomas de envenenamiento agudo en el hombre incluyen náuseas, inquietud, piel rubicunda, hiperhidrosis, respiración rápida, taquicardia, fiebre, cianosis y finalmente colapso y coma.

Se conocen casos de envenenamiento humano por dinitrocresol, de características semejantes al envenenamiento con dinitrofenoles y se han asociado varios casos de envenenamiento humano con el uso del pentaclorofenol (PCP).

5.4.5.- ACIDOS ORGANICOS

Los informes clínicos de envenenamiento por compuestos clorofenoxi son raros. Estos compuestos no se acumulan en animales y se eliminan por la orina en una elevada proporción, metabolizándose un alto porcentaje del compuesto.

Producen dermatitis por contacto en el hombre y se ha observado un tipo relativamente severo de dermatitis, el cloroacné, en las personas que trabajan en la fabricación de 2,4,5,T.

5.4.6.- DERIVADOS DE LA UREA

Las ureas sustituidas presentan toxicidad aguda relativamente baja para mamíferos.

5.4.7.- PCBs

La mayoría de los conocimientos actuales sobre los efectos tóxicos de los PCBs proceden del episodio llamado "Yusho". Aproximadamente 1600 personas fueron expuestas a PCBs, PCDFs (dibenzofuranos policlorados) y PCQs (tetrafenilos policlorados) en 1968 al este del Japón por consumir arroz contaminado. Las dosis ingeridas durante varios meses fueron:

	mg/día	Dosis total (mg)
PCBs	1.9 - 8.4	500 - 805
PCDFs	0.01 - 0.04	3.2 - 4.4
PCQs	1.7 - 7.2	450 - 756

Los síntomas clínicos fueron: erupciones, manchas rojas, pigmentación de la piel, membranas mucosas y uñas. Estas manifestaciones fueron las de mayor aparición, y son las más frecuentes en intoxicaciones crónicas y las primeras que aparecen, indicando por tanto envenenamiento con PCBs. También excesivo lagrimeo, hiperemia y pigmentación de la conjuntiva y del párpado, alteraciones transitorias de la visión. Estas manifestaciones fueron también muy frecuentes entre los individuos intoxicados siendo, con los anteriores, los más dominantes. Otros síntomas son: manifestaciones neurológicas y

musculares, dificultades en la audición, dolores de cabeza, vómitos, diarrea, espasmos musculares, alteraciones en la conducta motora y sensitiva, etc.

Los PCBs atraviesan la placenta, habiendo casos de intoxicación congénita de PCBs. Las alteraciones en el feto son múltiples, desde la muerte por bajo peso, conjuntivitis, cloracné, hasta la pigmentación de piel, etc. del recién nacido. Además, éste recibe después del nacimiento cantidades de PCBs a través de los lípidos de la leche materna.

5.4.8.- OTROS (PARAQUAT)

El Paraquat es el compuesto más importante entre los herbicidas desde el punto de vista toxicológico. Durante la última década se han registrado varios centenares de casos de mortalidad accidental o suicida por envenenamiento con Paraquat. Los cambios patológicos observados en la autopsia indican daños en pulmones, hígado y riñones; en ocasiones hay miocarditis. Aunque la ingestión causa molestias gastrointestinales a las pocas horas, la iniciación de síntomas respiratorios y la muerte eventual por dificultades respiratorias puede demorarse varios días. Es de observar que una dosis bucal de 5 mg/kg puede ser mortal.

5.4.9.- PESTICIDAS INORGANICOS

5.4.9.1.- CADMIO

En el caso de ingestión por vía oral, los síntomas de intoxicación incluyen náuseas, vómitos, diarrea y calambres abdominales.

5.4.9.2.- PLOMO

La exposición al plomo produce ocasionalmente un deterioro mental definido y progresivo en los niños. Los antecedentes de los afectados indican un desarrollo normal durante los primeros doce a dieciocho meses de vida o más, seguido de una pérdida sostenida de las habilidades motoras y del habla. Pueden tener severos trastornos hiperkinéticos, conducta agresiva y convulsiones mal controladas. La falta de percepción sensitiva deteriora gravemente el aprendizaje.

5.4.9.3.- COBRE

a) Toxicidad aguda: La ingestión de grandes cantidades de cobre conduce a ulceraciones de la mucosa gastrointestinal, hemólisis, necrosis hepática y daños renales.

b) Toxicidad crónica: El envenenamiento crónico en el hombre es muy raro, dado que el organismo puede adaptarse a un ancho rango de entrada de cobre sin efectos perjudiciales.

6.- DOSIS.

6.1.- INTRODUCCION LEGISLATIVA ESPAÑOLA.

De acuerdo con el Real Decreto 3349/1983 de 30 de Noviembre de 1983, y atendiendo al grado de peligrosidad para las personas, los pesticidas se clasifican en cuanto a su grado de toxicidad en las siguientes categorías:

- a) De baja peligrosidad: los que por inhalación, ingestión y/o penetración cutánea no entrañan riesgos apreciables.
- b) Nocivos : los que por inhalación, ingestión y/o penetración cutánea pueden entrañar riesgos de gravedad limitada.
- c) Tóxicos : los que por inhalación, ingestión y/o penetración cutánea pueden entrañar riesgos graves, agudos o crónicos e incluso la muerte.
- d) Muy tóxicos: los que por inhalación, ingestión y/o penetración cutánea pueden entrañar riesgos extremadamente graves, agudos o crónicos e incluso la muerte.

La clasificación toxicológica de los pesticidas en las categorías de baja peligrosidad, nocivos, tóxicos o muy tóxicos se realizará atendiendo básicamente a su toxicidad aguda, expresada en DL_{50} (dosis letal al 50 %) por vía oral o dérmica para la rata, o en CL_{50} (concentración letal al 50 %) por vía respiratoria para la rata, de acuerdo con los siguientes criterios:

1) En el caso de la DL_{50} por vía oral, expresada en miligramos por kilogramo de masa corporal:

a) Para pesticidas sólidos, excepto los cebos y los preparados en forma de tabletas:

- Muy tóxicos: DL_{50} menor o igual a 5.
- Tóxicos: DL_{50} superior a 5 e inferior o igual a 50.
- Nocivos: DL_{50} superior a 50 e inferior o igual a 500.
- De baja peligrosidad: DL_{50} superior a 500.

b) Para pesticidas líquidos, así como para los cebos y los presentados en forma de tabletas:

- Muy tóxicos: DL_{50} menor o igual a 25.
- Tóxicos: DL_{50} superior a 25 e inferior o igual a 200.
- Nocivos: DL_{50} superior a 200 e inferior o igual a 2000.
- De baja peligrosidad: DL_{50} superior a 2000.

2) En el caso de la CL_{50} , expresada en miligramos por litro de aire y determinada por ensayo respiratorio en la rata de una duración de cuatro horas, para los pesticidas gaseosos o para los que se comercialicen en forma de gas licuado, así como para los fumigantes o aerosoles:

- Muy tóxicos: CL_{50} menor o igual a 0.5 .
- Tóxicos: CL_{50} superior a 0.5 e inferior o igual a 2.
- Nocivos: CL_{50} superior a 2 e inferior o igual a 20.
- De baja peligrosidad: CL_{50} superior a 20.

Para los pesticidas en polvo, cuyo diámetro de partícula no exceda de 50 micrómetros, los valores de la CL_{50} deben ser determinados por ensayo respiratorio.

Para los pesticidas que puedan ser absorbidos por la piel y cuando el valor de la DL_{50} por vía dérmica expresado en miligramos de pesticida por kilogramo de masa corporal, sea tal que suponga incluirlos en una categoría toxicológica más restrictiva de la que correspondería al valor de la DL_{50} por vía oral o de la CL_{50} por ensayo respiratorio, la clasificación se realizará de la siguiente forma, determinando los valores por vía dérmica para la rata y/o el conejo:

a) Para pesticidas sólidos, excepto los cebos y los presentados en forma de tabletas:

- Muy tóxicos: DL_{50} menor o igual a 10.
- Tóxicos: DL_{50} superior a 10 e inferior o igual a 100.
- Nocivos: DL_{50} superior a 100 e inferior o igual a 1000.
- De baja peligrosidad: DL_{50} superior a 1000.

b) Para pesticidas líquidos, así como para los cebos y los presentados en forma de tabletas:

- Muy tóxicos: DL_{50} menor o igual a 50.
- Tóxicos: DL_{50} superior a 50 e inferior o igual a 400.
- Nocivos: DL_{50} superior a 400 e inferior o igual a 4000.
- De baja peligrosidad: DL_{50} superior a 4000.

No obstante lo dispuesto en los puntos anteriores, los pesticidas que contengan un sólo ingrediente activo podrán clasificarse toxicológicamente estimando su DL_{50} como directamente proporcional a la del ingrediente activo e inversamente proporcional a su concentración cuando, en razón de sus componentes, resulte evidente su clasificación como muy tóxico: tóxico, nocivo o de baja peligrosidad; así como cuando exista una gran semejanza en su composición con la de otro pesticida ya clasificado y cuyos datos toxicológicos sean suficientemente conocidos. En ambos casos debe poder ser admitido que la clasificación obtenida mediante dicha estimación no diferiría sustancialmente de la que se obtendría mediante la realización del ensayo biológico especificado.

Asimismo, y no obstante lo dispuesto, los pesticidas que contengan varios ingredientes activos podrán clasificarse estimando su DL_{50} como inversa de la medida ponderada de las inversas de las DL_{50} de cada uno de los ingredientes activos, en razón de sus respectivas concentraciones, cuando se presenten las mismas condiciones del párrafo anterior.

La Orden Ministerial del Ministerio de Relaciones con las Cortes y de la Secretaría de Gobierno de 11-3-87 (B.O.E. de 21 de Marzo) del Ministerio de Sanidad y Consumo y del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, fija los límites máximos de residuos de pesticidas en productos vegetales. En los anexos de este informe se presenta dicha Orden, donde aparece una tabla muy completa de los pesticidas, especificando su fórmula y el contenido máximo admitido en productos vegetales en mg/kg (p.p.m.).

En el Real Decreto 1423/1982 de Presidencia de Gobierno de 18 de Junio de 1982 (B.O.E. de 29 de Junio) por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el Abastecimiento y Control de la Calidad de las Aguas Potables de Consumo Público, se consideran como "Componentes Tóxicos": Arsénico (hasta 50 microgramos por litro de agua), Cadmio (hasta 5 microgramos por litro de agua), Cromo (hasta 50 microgramos de Cromo hexavalente por litro de agua), Mercurio (hasta 1 microgramo por litro de agua), Plomo (hasta 50 microgramos por litro de agua), Pesticidas y productos similares: por compuesto individual (hasta 1 décima de microgramo por litro de agua), y en conjunto (hasta 5 décimas de microgramo por litro de agua). Se considera aquí como pesticidas o similares los productos insectidas organoclorados persistentes, los insectidas organofosforados, los carbamatos, los herbicidas, los fungicidas, los PCB y los PCT (bi y trifenilos policlorados).

6.2.- DOSIS EN ANIMALES.

Para determinar la toxicidad de los pesticidas en el hombre y de acuerdo con lo expuesto anteriormente, es preciso evaluar esta toxicidad previamente en animales, siendo los preferentemente utilizados en estudios de laboratorio, la rata y el conejo. Así, las tablas que se muestran a continuación de DL₅₀ oral en rata dan una idea muy aproximada de las DL₅₀ en el hombre.

La tabla 6.1 muestra las DL₅₀ oral en rata de algunos pesticidas en p.p.m. (miligramos por kilogramo de masa corporal).

Tabla 6.1

PESTICIDAS	DL ₅₀ (p.p.m.)
<u>Pesticidas Inorgánicos</u>	
Arseniato cálcico	35-110
Arseniato de Plomo	40-100
<u>Piretroides</u>	
Cipermetrin	303-4123
Fenvalerato	300-630
Permetrin	430-más de 4000
<u>Organoclorados</u>	
Atracina	3080
Captán	9000
Cloridazona	457-590
Cloromequat	670
DDT	250
Dicofol	668-842
Dieldrin	46
Diurón	3400
Endosulfán	80-110
Endrin	7-18
Heptacloro	100-162
Lindano	88-91
Metoxicloro	6000
Pertano	8170
Quintoceno	más de 12000
Simacina	5000
Tetradifón	14700
<u>Organofosforados</u>	
Carbofenotiòn	32
Cloropirifox	135 (hembra)-163 (macho)
DDVP	56-108
Demetòn-O	30
Demetòn-S	1
Diacinòn	300-850
Dimetoato	320-380
Di-Systòn	2
EPN	33-42
Etiòn	208
Fenamifòs	19
Fenitrotiòn	250-500
Fonofòs	8-17
Forato	2-4
Fosfamidòn	17-30
Malatiòn	2800
Mercabam	36-53
Metilacinfòs	10-20
Metiloxidemetòn	65-80
Metilparatiòn	14-24
Mevinfòs	3-12
Paratiòn	4-13
Ronnel	1740
Sulfotep	5
Temefòs	8600 (macho)-1300 (hembra)
TEPP	1
Triclorofòn	560-630

Tabla 6.1. (Continuación)

PESTICIDAS	DL ₅₀ (p.p.m.)
<u>Carbamatos</u>	
Aldicarb	0.8
Benomilo	< 10000
Butilato	4000-4600
Carbaril	850
Carbofurano	8-14
Cicloato	2000-3190
Cloroprofam	5000-7000
Dialato	395
EPTC	1630
Ferbam	< 4000
Mancozeb	< 8000
Maneb	< 8000
Metamsodio	820
Metomilo	17-24
Molinato	501-720
Pebulato	1120
Pirimicarb	147
Profam	5000
Tiobencarb	920-960
Vernolato	1780
Zineb	< 5200
Ziram	1400
<u>Acidos Orgánicos</u>	
2,4-D	375
Dalapon	9330
2,4-DB	700
Dicamba	2900
Endotal	51
MCPA	700
2,4,5-T	500
<u>Derivados de la Urea</u>	
Cloroxurón	3000
Diurón	3400
Fluometurón	8000
Isoproturón	3600
Linurón	1500-4000
Metabenzotiazurón	2500
Metoxurón	3200
<u>Derivados de la Amida</u>	
Alacloro	1200
Butacloro	3300
Metolacloro	2780
Naptalam-Sodio	1770
Propacloro	710-1200
Propanil	1400
<u>Otros</u>	
Aminotriazol	1000-2500
Dinitramina	3000
Ioxinil	390
Paraquat	150
TCA	3200-5000
Trifluralino	10000

Hay que señalar que los datos de la tabla 6.1 se han obtenido de la bibliografía de mayor fiabilidad utilizada, y se ha observado que según otras fuentes dichos valores difieren ligeramente, pero el orden de magnitud es el mismo.

6.3.- DOSIS CONTRA LAS PLAGAS.

Aunque las dosis contra las plagas dependen mucho de la formulación, concentración, del tipo de producto comercial, etc., a continuación se indican algunas dosis típicas de los pesticidas más importantes contra las plagas, sin pretender entrar en el tema de una manera exhaustiva. Para mayores detalles y pesticidas no especificados en este punto se aconseja recurrir a vademecum existentes para este propósito y a los catálogos de los productos fitosanitarios.

Pesticidas inorgánicos.

* Arseniato Cálcico : en el control de coleópteros, 300 g de materia activa (m.a.) (pentóxido de arsénico)/hl; en espolvoreo, 3.5-5 kg m.a./ha; en caracoles, 15-20 kg de m.a./100 kg de salvado y agua en cantidad suficiente.

Piretroides.

* Cipermetrin: a concentraciones de 5-7.5 g de m.a./hl: en patata 50-70 g de m.a./ha y en tomate, algodón y ornamentales: 100-150 g de m.a./ha.

* Fenvalerato. Contra larvas defoliadoras y frugivoras a dosis de 25-250 g de m.a./ha, y contra pulgones, 2-5 g m.a./hl.

* Permetrin. En tratamiento al suelo para el control del tala-
dus del maiz y sorgo, se emplea a razón de 5-7.5 kg de
m.a./ha.

Organoclorados.

* Atracina. En maiz, en presencia del cultivo se recomienda
1-2 kg de m.a./ha; en sorgo en postemergencia, a partir de 3
a 4 hojas verdaderas, igual que en maiz; en el avellano, a
partir del cuarto año, 1-3 kg de m.a./ha

* Captán. En pulverización 125-150 g de m.a./hl; en espolvoreo
0.5-2 kg m.a./ha; con cicatrizante se emplean concentracio-
nes de 250 g m.a./hl.

* Cloridazona. Suelos medianos 3.2 kg m.a./ha; suelos ligeros
sin humus 2.4 kg m.a./ha; suelos pesados 4.8 kg m.a./ha.

* Cloromecuat. En trigo 400-1200 g m.a./ha; en centeno de
1.0-1.4 kg m.a./ha; en vid 5-20 días antes de la floración
184 g m.a./hl y gasto de 460 g m.a./ha; en ornamentales, en
pulverización 100-200 g m.a./hl y en riego dosis dobles.

* Dicofol. 50-75 g m.a./hl y gastos de 0.5-4.5 kg m.a./ha.

* Diurón. Las dosis recomendadas son muy variables. Con los
cultivos en preemergencia oscilan entre 400-4000 g m.a./ha,

las menores para cultivos herbáceos y las más elevadas para leñosos (piña y caña de azúcar); en postemergencia las dosis son la mitad de las anteriores. Como herbicida total se recomienda de 8-25 kg m.a./ha.

* Endosulfán. En el control de Eriophyes y Phytoptus sp. 90 g m.a./hl. Las dosis normales de empleo varían entre 50-100 g m.a./hl. En cebo, en el control de gusanos del suelo, se emplea a razón de 2 g m.a. por kg de salvado.

* Endrin. NO AUTORIZADO.

* Lindano. Frente a chupadores 25-20 g m.a./hl, en tratamiento al suelo 1-2 kg m.a./ha; frente a masticadores y minadores 10-75 g m.a./hl.

* Pertano. Frente a la Psila del peral y la mosca de los frutos 175 g m.a./hl.

* Quintoceno. En tratamiento de semillas, se recomienda a razón de 50 g m.a. (PCNB)/100 kg cuando se formula con fuberidazola, siendo necesario 150-600 g m.a./100 kg, en función de la semilla a tratar, cuando se formula sólo.

* Simacina. En cultivo de maíz en postemergencia dosis de 1-3 kg m.a./ha; habas en postemergencia y alfalfa durante el reposo invernal, a razón de 1-1.5 kg m.a./ha; vid y avellano a partir del cuarto año 1.5-5 kg m.a./ha, y en frutales de pepita, cítricos y olivos 2-5 kg m.a./ha.

* Tetradifón. 10-20 g m.a./hl.

Organofosforados.

- * Carbofenotión. Contra ácaros y mosquitos de los cítricos 20-25 g m.a./hl, pudiendo ser elevadas hasta 32 g m.a./hl.
- * Cloropirifós. En suelo mantiene su actividad de 2 a 4 meses con dosis de 1-5 kg m.a./ha. Las dosis recomendadas son en pulverización 75-100 g m.a./hl y en espolvoreo 600-900 g m.a./ha.
- * Diclorovós. Las dosis recomendadas contra Hemipteros, Lepidópteros, Coleópteros, etc. son en campo, de 75-100 cc m.a./hl con gastos de 750-1250 cc m.a./ha; en invernaderos y cuevas de champiñón 4-6 cc m.a./100 metros cúbicos.
- * Demetón-O y Demetón-S. NO SE USAN.
- * Diacínón. Contra Hemipteros y Lepidópteros y también moscas y garrapatas en pulverización 60-70 g m.a./hl; en espolvoreo 400-600 g m.a./ha, y en gránulos 3-4.5 kg m.a./ha.
- * Dimetoato. Contra Hemipteros, Tisanópteros, Lepidópteros, Dípteros y arañas rojas, en pulverización 40-50 g m.a./hl, con gastos de 200-320 g m.a./ha en cultivos herbáceos.
- * Di-Systón. Usado en el tratamiento de semillas y aplicaciones al suelo en forma de gránulos para proteger las plantas recién nacidas. Dosis de 560-3360 g m.a./ha.
- * EPN. En el control de orugas y Hemipteros dosis de 0.41 kg m.a./ha, con un máximo de 1 kg m.a./ha.

- * Etión. Frente a pulgones en hortícolas y ornamentales 50-70 g m.a./hl.

- * Fenamifós. Control de Nematodos del tallo, pulgones, Trips y ácaros. En aplicación generalizada se emplea a razón de 10-20 kg m.a./ha, en aplicaciones en bandas son suficientes 7-40 g m.a./hm de surco; en desinfección de plantones se citan concentraciones de 1000 g m.a./hl.

- * Fenitrotión. Dosis normal de empleo 50-100 g m.a./hl, con gastos de 0.5-1.5 kg m.a./ha.

- * Fentiòn. Contra Dípteros, Lepidòpteros y Pentatòmicos dosis de 50-100 g m.a./hl en pulverización, y en espolvoreo 600-900 g m.a./ha.

- * Fonofós. 2-2.5 kg m.a./ha contra insectos que vivan en la zona radicular de las plantas.

- * Forato. Contra pulgones e insectos chupadores en aplicación al suelo 1.5-2.5 kg m.a./ha.

- * Fosdrin. Contra insectos chupadores y masticadores 35-50 g m.a./hl, con gastos de 125-500 g m.a./ha.

- * Fosfamidòn. 300-600 g m.a./ha frente a insectos chupadores, y frente al Barrenador y otros minadores del arrbíz 500-100 g m.a./ha.

Carbamatos.

- * Aldicarb. Aplicado al suelo en dosis de 2.5-10 kg m.a./ha su actividad se deja sentir en la parte aérea del cultivo protegiéndolo durante 84 días.
- * Benomilo. 30-50 g m.a./hl dosis normal. Frutales de pepita 30 g m.a./hl; remochala y frutales de hueso 25 g m.a./hl; curcubitáceas 15 g m.a./hl.
- * Butilato. En mono y dicotiledóneas 5040 g m.a./hl.
- * Carbaril. En el control del *Amblyoma hebreum* en inmersión 50-300 g m.a./hl, en el control del *Siphome irritans* 500-1000 g m.a./hl y en el control de *Dermanysus gallinae* pulverizar 200-500 g m.a./hl.
- * Carbofurano. En el control de insectos y ácaros aplicándolo al follaje 0.25-1 kg m.a./ha; contra Hemipteros, ácaros y Thysaptoros en la superficie 0.5-1.5 kg m.a./hl.
- * Clicoato. En mono y dicotiledóneas 5040-5760 g m.a./ha.
- * Dialato. 1.4-1.6 kg m.a./ha.
- * EPTC. En pulverización 4.35-5.80 kg m.a./ha, en gránulos 3-4 kg m.a./ha e incorporado 4.35-5.80 kg m.a./ha.
- * Ferbam. Dosis de 25-50 g m.a. (Ferbam)/hl.
- * Mancoceb. Frente a *Phytophthora infestans* 160-240 g m.a./hl

y gastos de 1.4-1.9 kg m.a./ha.

- * Maneb. Entre 150-250 g m.a./hl contra Mildius y Septoriosis; en semillas para judías 160 g m.a./100 kg, y en semillas para la remolacha 640 g m.a./100 kg.
- * Metamsodio. 100-1000 kg m.a./hl de acuerdo con el agente patógeno, condiciones de aplicación, tipo de suelo, etc.
- * Metomilo. 30-55 g m.a./hl.
- * Molinato. 3.5-4.2 kg m.a./ha.
- * Pebulato. 4-6 kg m.a./ha. Se incorpora mediante labor de riego.
- * Pirimicarb. En frutales, horticolas, ornamentales e invernaderos 40-50 g m.a./hl, con gastos en cereales y algodón de 125-175 g m.a./ha y en remolacha 150-200 g m.a./ha. En espolvoreo se usa a razón de 200-300 g m.a./ha.
- * Profam. Frente a gramíneas 5-10 kg de m.a./ha, en alfalfa no sobrepasar los 6 kg m.a./ha y aplicándolos con gran cantidad de agua para conseguir que lleguen rápidamente a las raíces de las gramíneas.
- * Vernolato. Se recomiendan dosis de 2.25-3.75 kg m.a./ha. Debe ser incorporado inmediatamente al terreno.
- * Zineb. En pulverización 150-250 g m.a./hl, y en espolvoreo 1.5-3 kg m.a./ha.

- * Ziram. Para el control de las especies *Venturia* y *Taphyna* se recomiendan dosis entre 175-275 g m.a./hl.

Organomercuriales.

- * Acetato de fenilmercurio. 3 g m.a./100 kg salvo en algodón, para el cual se utilizan 3,75-9 g m.a./100 kg.

Derivados del fenol.

- * DNC. A dosis no superiores a 10 kg/ha y en formulaciones emulsionables se emplea para desecación previa de patatas y leguminosas en grano antes de la recolección.

Acidos orgánicos.

- * 2,4-D. Las dosis recomendadas son muy variables y están en función de la materia activada empleada y de la mala hierba a combatir. En general varían entre 280-2300 g m.a./ha.
- * Dalapón. En alfalfa de más de un año 2.55-4.25 kg m.a./ha; en remolacha no superar 2.55 kg m.a./ha; en colza dosis ligeramente menores de 2.12-2.55 kg m.a./ha.

6.4.- ACUMULACION, EFECTO MULTIPLICADOR.

Hay que apuntar la importancia de la vía biológica como vía de contaminación indirecta. Dejando aparte la presencia de residuos en plantas, la contaminación de especies biológicas es una consecuencia de la contaminación del ambiente en que viven. Es de notar, en este aspecto, que la magnitud de la contaminación crece al ascender en la cadena trófica, y depende siempre de las materias consideradas y de las especies (bioacumulación).

Este aumento de la cuantía de la contaminación ha llevado a crear el concepto llamado "efecto multiplicador" (o "factor de acumulación") que se expresa por el cociente entre los residuos encontrados en los organismos vivos examinados y el que corresponde al hábitat que les rodea. Por ejemplo, en las ostras que se alimentan por la circulación del agua a través de su cuerpo, tomando de ella los alimentos orgánicos necesarios para su desarrollo, se ha encontrado factores multiplicadores de hasta 15.000 veces la concentración de DDT en el agua (Edwards 1973), pero estos valores dependen de la concentración del pesticida y para valores bajos de la concentración del DDT el factor es sólo de 600. Se comprende pues que aunque las aguas de un río, lago o mar no acusen la presencia de derivados organoclorados, en cambio éstos pueden encontrarse en los organismos vivos por el efecto biológico de acumulación o multiplicador.

En cadenas tróficas estudiadas se ha observado que este efecto multiplicador aumenta al pasar de un escalón a otro y así en ecosistemas artificiales formados por plancton, *Erimyzon sucettapez* que se alimenta de plancton, y el delfín, que se nutre a su vez del *Erimyzon*, se encontraron los siguientes residuos de DDT:

Plancton.....	0.1-0.5 p.p.m.
Erimyzon sucetta....	3 - 10 p.p.m.
Delfin.....	800 p.p.m.

estos valores permiten observar efectos multiplicadores de 6 a 100 en el primer escalón y de 80 a 266 en el segundo (Edwards 1973).

En la figura 6.1 se muestra un proceso de acumulación típica del DDT a lo largo de una cadena trófica (Edwards, 1973bis). Hay que señalar que el hombre se encuentra en la cumbre de todas las cadenas tróficas en las que está implicado.

En estudios sobre la fauna del litoral español (Baluja et al, 1973) encontraron valores del orden de 0.02 p.p.m. de HCH y 0.2-0.3 p.p.m. de DDT; en Barcelona estos niveles son más altos, de 0.9 y 10.47 p.p.m. respectivamente, y en Vigo de 2.0 p.p.m. (Barberà, 1974).

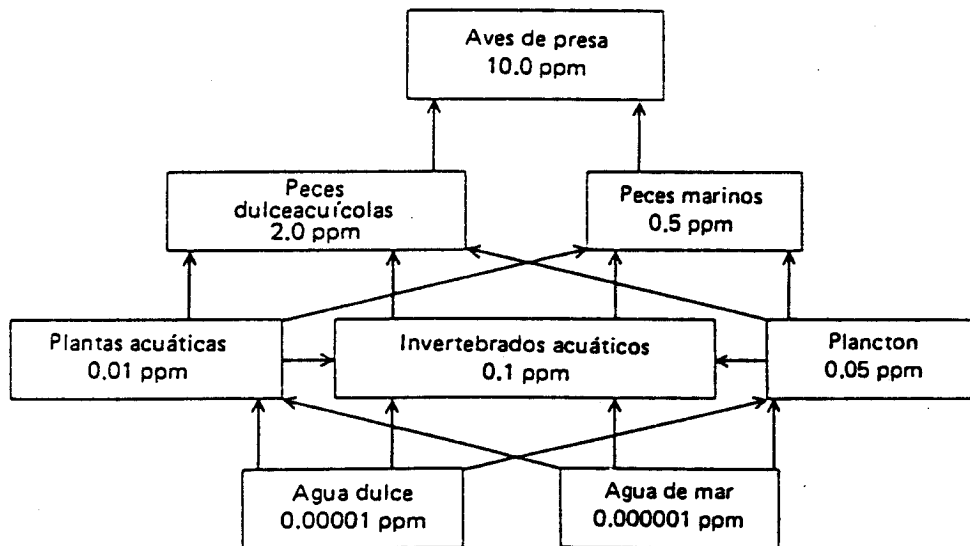


Figura 6.1

En la tabla 6.2 se muestra algunos datos sobre los efectos multiplicadores tanto en suelos como en agua para distintos pesticidas (obtenidas de Edwards, 1973, y Matsumura et al, 1972).

Tabla 6.2.

ORGANISMO	HABITAT	PESTICIDA	FACTOR MULTIPLICADOR
lombrices	suelo	DDT	0.7 - 2.8
lombrices	suelo	Dieldrin	0.6 - 9.9
limacos	suelo	DDT	2.3 - 3.7
caracoles	agua	DDT	1.480
ostras	agua	DDT	60 - 70.000
gamba	agua	DDT	280 - 2.800
cangrejos	agua	DDT	144
plancton	agua	DDT	16.600
peces en general	agua	DDT	mayor de 5 - 1.500
ostras	agua	DDT	70.000
ostras	agua	Clorodano	7.300
ostras	agua	Lindano	60
ostras	agua	Metoxicloro	5.780
ostras	agua	Toxafeno	2.920

7.- INACTIVACION Y DEGRADACION.

7.1.- INTRODUCCION.

Los principales pesticidas que se pueden considerar son los organoclorados y los organofosforados. Los organoclorados son menos activos y menos tóxicos pero más persistentes (se degradan muy lentamente), siendo sus productos de degradación, en general, igual de tóxicos, mientras que los organofosforados son más activos y más tóxicos pero menos persistentes (se degradan rápidamente), aunque los productos de su degradación son mucho más tóxicos. De esta manera, en las aguas subterráneas cabe esperar encontrar principalmente los pesticidas organoclorados; los organofosforados y sus productos de degradación se encontrarán en principio en los acuíferos próximos a la zona de aplicación de los mismos durante el periodo de degradación, y en los casos de acuíferos vulnerables, éstos pueden causar graves problemas.

Se considera que un pesticida se vuelve inactivo cuando los productos resultantes de las posibles degradaciones que puede sufrir según el entorno en que se encuentre, son inocuos desde el punto de vista medioambiental y para la salud humana.

En general, los pesticidas no influyen sobre las bacterias del suelo, a excepción de las nitrificantes, a las que sí afectan en las dosis agrícolas, inhibiéndolas totalmente al no ser oxidado el NH_4^+ , acumulándose éste en el suelo y contaminando las aguas subterráneas. La descomposición de los pesticidas en los suelos se ve favorecida por la humedad de éstos, por un pH ligeramente ácido, por un alto contenido en ácidos húmicos y en las

estaciones cálidas al aumentar la actividad microbiana.

7.2.- DEFINICIONES.

A continuación se definen términos comunes en los estudios de pesticidas y su degradación.

PESTICIDAS O PLAGUICIDAS: Las sustancias o ingredientes activos, así como las formulaciones o preparados que contengan uno o varios de ellos, destinados a cualquiera de los siguientes fines:

- a) Combatir los agentes nocivos para los vegetales y productos vegetales o prevenir su acción,
- b) Favorecer o regular la producción vegetal, con excepción de los nutrientes y los destinados a la enmienda de los suelos,
- c) Conservar los productos vegetales, incluida la protección de la madera,
- d) Destruir los vegetales indeseables,
- e) Destruir parte de los vegetales o prevenir un crecimiento indeseable de los mismos,
- f) Hacer inofensivos, destruir o prevenir la acción de otros organismos nocivos o indeseables distintos de los que atacan a los vegetales.

PLAZO DE SEGURIDAD: Es el periodo de tiempo que debe transcurrir entre la aplicación del pesticida a vegetales, animales o sus productos hasta la recolección o aprovechamiento de los mismos. Es un parámetro interesante ya que da idea de la degradabilidad de un compuesto. Así, cuanto mayor es el plazo de se-

guridad, menos degradable es el pesticida.

VIDA MEDIA: Es el tiempo que tarda una concentración dada de pesticida en degradarse a la mitad. La mayoría de la degradación es debida a bacterias por lo que si el pesticida es adsorbido o absorbido, entonces aumenta normalmente la vida media.

DEGRADACION: Es el proceso o conjunto de procesos que dan lugar a la ruptura del compuesto inicial. Las reacciones de degradación son de tres tipos fundamentales: químicas (oxidación, hidrólisis, desalquilación, deshalogenación, isomerización, etc.), biológicas (aquellas que son debidas a la acción de los microorganismos presentes en el medio sobre el pesticida) y fotoquímicas, en las que el compuesto se degrada por la acción directa de la luz solar.

PERSISTENCIA: Es el tiempo que permanece un compuesto en el medio ambiente sin haber sido degradado, lo que da lugar a la acumulación del mismo.

CONDICIONES OXIDANTES: Son aquellas en las que la presencia de oxígeno y de otros compuestos químicos hace posible la oxidación, y por tanto la degradación, de las especies presentes en el medio. Son fundamentales en los procesos de degradación aerobia.

INACTIVACION: Se denomina así al proceso que da lugar a unos metabolitos o productos de la degradación de un pesticida y que son menos tóxicos para la salud humana.

RESIDUOS O METABOLITOS: Todos aquellos productos de degradación química, bioquímica, fotoquímica, etc., de los pesticidas o los restos de los mismos que se presenten en el medio ambiente.

Hay que señalar que cuanto más persistente es un pesticida, mayor será el plazo de seguridad.

Las tablas 7.1, 7.2 y 7.3 muestran los Plazos de Seguridad, la Persistencia en el suelo y la Solubilidad en agua de algunos pesticidas, respectivamente.

Tabla 7.1

PESTICIDAS	Plazo de Seguridad (días)
<u>Pesticidas Inorgánicos</u>	
Arseniato Cálcico	15
Azufre Micronizado	5
Sulfato de Cobre	15
<u>Piretroides</u>	
Cipermetrin	15-21
Deltametrin	2-3
Fenvalerato	15
Permetrin	15 (espolvoreo)-21 (pulverizado)
<u>Organoclorados</u>	
Atrazina	15
Captán	7
Cloromequat	30
Dicofol	15
Diurón	7-15
Endosulfán	15-30
Lindano	15
Metoxicloro	7-15
Simacina	15
Tetradifón	15
<u>Organofosforados</u>	
Carbofenotión	30
Cloropirifox	21
DDVP	4
Diacinón	60 (olivar)
	30 (frutales y hortícolas)
	20 (cítricos)
	15 (resto)
Di-Systón	45 (cítricos)
	60 (olivar)
Etión	28
Fenamifós	60-90
Fenitrotión	15-30
Fentión	30
Fonofós	84-140
Forato	120
Fosfamidón	21
Malatión	7
Mercabán	30-90
Metilazinfós	28
Metoxidemetón	30
Metilparatión	21
Mevinfós	15
Monocrotofós	21-30
Paratión	21
Sulfotep	7
Temefós	15
Tiometón	30
Triclorofón	10
<u>Carbamatos</u>	
Aldicarb	100
Benomilo	14
Carbaril	7
Carbofurano	60
Carbosulfán	60
Cloroprofam	30

Tabla 7.1 (Cont.)

PESTICIDAS	Plazo de Seguridad (días)
Ferbam	15
Mancozeb	15
Maneb	15
Metamsodio	30
Metomilo	7
Pirimicarb	7
Profam	15
Zineb	15
<u>Acidos Orgánicos</u>	
Endotal	30
2,4,5-T	21
<u>Otros</u>	
Aminotriazol	21
Cihexaestàn	30
Diquat	15
Paraquat	15
Trifluralino	15

Tabla 7.2

PESTICIDAS	Persistencia
<u>Organoclorados</u>	
Atracina	6-12 meses
Captàn	12-14 días
Dicofol	35-40 días
Simacina	6-12 meses
<u>Organofosforados</u>	
Dimetoato	20-25 días
Fonofòs	6-8 semanas
<u>Carbamatos</u>	
Butilato	1-3 semanas
Cicloato	2-4 semanas
Cloroprofam	1-2 meses
Dialato	3-6 semanas
EPTC	1 semana (aprox.)
Molinato	3-6 semanas
Tiobencarb	90 días
Vernolato	1-3 semanas
<u>Acidos Orgánicos</u>	
2,4-D	1-4 semanas
Dalapòn	6-8 semanas
Dicamba	3-12 semanas (dosis bajas)
MPCA	6 meses (suelos secos)
<u>Derivados de la Urea</u>	
Cloroxuròn	3-5 meses
Diuròn	1-2 meses (dosis bajas) < 12 meses (dosis altas)
Fluometuròn	2-5 meses
Isoproturòn	2-4 meses
Metabenzotiazuròn	2 meses
Metoxuròn	6 semanas

Tabla 7.2 (Cont.)

PESTICIDAS	Persistencia
<u>Derivados de la Amida</u>	
Alacloro	4-10 semanas
Butacloro	6-10 semanas
Metalocloro	30-50 días (zonas frías) 15-25 días (zonas templadas)
Naptalàn-Sodio	6-8 semanas
Propacloro	6-8 semanas
Propanil	3 días
<u>Otros</u>	
Aminotriazol	4-5 semanas
Dinitramina	3 meses
Ioxinil	10 días
TCA	5-8 semanas (dosis bajas) hasta 8 meses (dosis altas)
Trifluralina	3-10 meses

Tabla 7.3

PESTICIDAS	Solubilidad (p.p.m.)
<u>Organoclorados</u>	
Atracina	33 (25 °C)
Simacina	3.5-5 (20 °C)
<u>Carbamatos</u>	
Butilato	45 (25 °C)
Cicloato	100 (22 °C)
Cloroprofam	89 (25 °C)
Dialato	14 (25 °C)
EPTC	365 (20 °C)
Molinato	900 (21 °C)
Tiobencarb	30 (20 °C)
Vernolato	107 (25 °C)
<u>Acidos Orgánicos</u>	
2,4-D	620 (160 °C)
Dalapòn	50.2 (gr/ml)
2,4-DB	4500 (25 °C)
2,4,5-T	278 (25 °C)
<u>Derivados de la Urea</u>	
Diuròn	42 (25 °C)
Fluometuròn	90 (25 °C)
Isoproturòn	70 (20 °C)
Linuròn	75 (25 °C)
Metabenzotiazuròn	59 (20 °C)
Metoxuròn	678 (23 °C)
<u>Derivados de la Amida</u>	
Alacloro	240 (20 °C)
Butacloro	20 (25 °C)
Metolacloro	530 (25 °C)
Propacloro	700-580 (25 °C)
Propanil	225 (20 °C)
<u>Otros</u>	
Aminotriazol	280 (gr/l) (25 °C)
Ioxinil	50-130 (25 °C)
TCA	13 (gr/ml) (25 °C)
Trifluralino	1 (27 °C)

7.3.- MECANISMOS DE DEGRADACION E INACTIVACION DE PESTICIDAS.

7.3.1.- INTRODUCCION.

Los pesticidas más comúnmente utilizados (compuestos orgánicos) pueden degradarse total o parcialmente a compuestos finales inorgánicos por medio de agentes químicos, físicos y biológicos. Los procesos de degradación reducen o eliminan la presencia de los pesticidas en el medio ambiente.

Los procesos de degradación se pueden englobar en una categoría más general, conocida como procesos de transformación. El término transformación se usa aquí abarcando todos los cambios en la estructura química o composición de los pesticidas. La estructura química puede modificarse por reacciones tales como oxidación, reducción, hidrólisis, sustitución, eliminación de grupos funcionales, formación de complejos con iones metálicos, polimerización, etc. La estructura de la molécula original puede romperse también en fragmentos y, eventualmente, dar lugar a productos finales inorgánicos, tales como H_2O , CO_2 , haluros, amonio, fosfatos y otras sales. El término degradación sólo debe asociarse con el proceso de ruptura, aunque se utiliza habitualmente para describir otros procesos de transformación. Hay que señalar que aunque la mayoría de los procesos de transformación modifican la estructura de tal forma que eliminan la toxicidad del compuesto, algunas transformaciones dan lugar a productos más tóxicos. Sólo por degradación puede un pesticida ser totalmente eliminado del medio ambiente.

7.3.2.- ASPECTOS GENERALES DE LOS PROCESOS DE DEGRADACION.

Los pesticidas se pueden transformar por la intervenci3n de agentes qu3micos, por procesos fotoqu3micos y/o bioqu3micos. El suelo puede proporcionar las condiciones apropiadas o servir de catalizador para las reacciones qu3micas. Estas est3n influenciadas por propiedades del suelo tales como el pH, o catalizadas por sustancias minerales. Un compuesto qu3mico puede sufrir fot3lisis como resultado directo de la absorci3n de radiaci3n. Sin embargo, la forma predominante de transformaci3n es microbiana o enzim3tica, aunque los mecanismos de estas reacciones se desconocen bastante a pesar de la cantidad de estudios que se han llevado a cabo sobre los mismos.

Hay que llamar la atenci3n sobre los m3todos experimentales, tanto para caracterizar los procesos como para evaluar las cin3ticas de las reacciones de degradaci3n. La caracterizaci3n de la degradaci3n en condiciones de campo se ve a menudo complicada por otros procesos como retenci3n y transporte que act3an simult3neamente sobre el compuesto. Los estudios sobre persistencia, disipaci3n, desaparici3n o p3rdida de efectividad de los pesticidas no son normalmente una medida directa de la degradaci3n de los mismos. La influencia de todos estos procesos debe ser ponderada antes de evaluar la proporci3n debida a la degradaci3n.

La cin3tica de la degradaci3n de pesticidas se ve afectada por:

- a) la cantidad y accesibilidad (estado en que se encuentran, es decir, por ejemplo, que est3n adsorbidos o no) de los pesticidas,

- b) la presencia de microorganismos o sistemas enzimáticos capaces de degradar los pesticidas,
- c) el nivel de actividad de los microorganismos que se ve afectado por los nutrientes disponibles para sostener la población microbiana; este nivel de actividad está influenciado por condiciones ambientales tales como pH, temperatura, humedad, aporte de oxígeno, aireación, y por varios parámetros del suelo.

Muchos modelos para estimar el comportamiento de los pesticidas en el medio ambiente suponen que la degradación se puede expresar simplemente como una reacción de primer orden con respecto a la concentración del pesticida:

$$dC/dt = - K C$$

donde: C es la concentración,

K es la constante de la reacción, y

t es el tiempo;

esta aproximación es limitada e incluso inadecuada bastantes veces. Las expresiones para las tasas de biodegradación deben tener en cuenta la concentración de pesticidas del sustrato así como la actividad de los microorganismos o sistemas enzimáticos presentes, tales como la ecuación de Monod o la ecuación análoga de Michaelis-Menten para la cinética enzimática. Lewis et al (1984) han llamado la atención sobre la necesidad de tener una aproximación multifásica para expresar la cinética de la degradación de los pesticidas, dependiendo de la concentración de productos químicos en el medioambiente. Algunos estudios de laboratorio, muestran que la cinética de la degradación calculada a partir de las reacciones normalmente utilizadas en tales estudios no se puede aplicar cuando la concentración de

pesticidas es extremadamente baja; lo mismo se puede decir si la concentración es muy alta.

Además de la cantidad de pesticida presente, la tasa de degradación puede verse afectada por la capacidad de degradación del compuesto. Ogram et al (1985) han mostrado recientemente evidencias de que el 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) sólo puede ser degradado por los microbios del suelo cuando se encuentra en solución o adsorbido por partículas coloidales. También hay que considerar la naturaleza y la cantidad de la biomasa presente en relación con la disponibilidad de nutrientes y la adaptabilidad de los microbios, bien por selección natural, bien por manipulación genética.

Gran parte del conocimiento que se posee sobre la degradación de los pesticidas se debe a estudios de la superficie de suelos y en condiciones de laboratorio. Sin embargo, es difícil predecir el comportamiento de los pesticidas en condiciones reales de campo a partir de datos obtenidos en condiciones controladas de laboratorio. La degradación en suelos que contengan plantas puede ser completamente diferente. Las exudaciones de las raíces, así como los restos de las mismas pueden proporcionar energía y nutrientes suficientes para el crecimiento microbiano y producir una mineralización acelerada de los pesticidas en la zona de las raíces, que es la zona más aireada del suelo. La presencia de plantas también afecta al contenido de agua del suelo, que a su vez afecta a la actividad microbiana y a los procesos de degradación. Por otra parte, hay evidencias de que los compuestos orgánicos se degradan tanto en la zona no saturada como en el agua de los acuíferos, pero los mecanismos y la cinética de la degradación son casi completamente desconocidos. Es preciso caracterizar

mejor los mecanismos y cinéticas de la degradación e inactivación de todos los pesticidas en la zona no saturada.

La resistencia de los pesticidas a la degradación es función de la estructura molecular. En general, los pesticidas más resistentes son los organoclorados, y entre ellos los fenolbencenos altamente sustituidos; los pesticidas menos resistentes son los organofosforados. La Tabla 7.4 (Kaufman, Plimmer, 1972), muestra la persistencia relativa, así como los procesos iniciales de degradación, de varios grupos de pesticidas en el medio. Los pesticidas organoclorados persisten varios años, mientras que otros pesticidas se degradan en meses o incluso semanas.

Estos factores pueden dar lugar a reacciones químicas que produzcan hidrólisis, trasposiciones, isomerizaciones, etc., en general, mecanismos que alteran la estructura química del producto original.

Tabla 7.4

Clase	Acción	Persistencia	Proceso Inicial de Degradación
Organoclorados	Insecticidas	2-5 años	Deshidrohalogenación o epoxidación
Ureas	Herbicidas	4-10 meses	Desalquilación
Acidos Benzoicos	Herbicidas	3-12 meses	Deshalogenación o descarboxilación
Amidas	Herbicidas	2-10 meses	Desalquilación
Carbamatos	Herbicidas, Fungicidas, Insecticidas	2-8 semanas	Hidrólisis de ésteres
Acidos alifáticos	Herbicidas	3-10 semanas	Deshalogenación
Organofosforados	Insecticidas	7-84 semanas	Hidrólisis de ésteres

Como ejemplo de la influencia que sobre la degradación de los pesticidas en el suelo tienen las condiciones medioambientales, la tabla 7.5 (Nearpass et al, 1978), muestra la dependencia de la vida media de la Atracina (pesticida organoclorado) con la temperatura y el pH del suelo.

Tabla 7.5

Temperatura (° C)	pH	Vida media (días)
25	4.9	35
25	7.0	72
5	4.9	250
5	7.0	439

Como se observa a la vista de la tabla 7.5, una temperatura elevada favorece claramente la degradación. Para un valor de temperatura dado los pH ligeramente ácidos favorecen la degradación frente a los pH alcalinos.

7.3.3.- MECANISMOS DE DEGRADACION DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS.

Los pesticidas organoclorados, como su nombre indica, son hidrocarburos con sustituyentes de cloro en varios puntos de su cadena o anillo estructural. La cantidad de clorosustitución y la localización exacta de los átomos de cloro es esencial para evaluar la capacidad del compuesto para resistir la degradación en el medio. Como regla general, se ha demostrado que cuanto mayor es la sustitución de cloro, peor se degrada el compuesto.

La solubilidad de un compuesto está regulada principalmente por su tendencia a degradarse. En particular se sugieren las siguientes reglas generales:

- 1) Si un pesticida está presente en concentraciones mayores que su nivel de saturación, se acumulará en la interfase aire-agua y se evaporará más o menos rápidamente a la atmósfera en función de las características del pesticida.
- 2) Si el pesticida está presente en concentraciones menores que su nivel de saturación, entonces permanece en el agua.
- 3) La presencia de otras sustancias puede afectar la solubilidad de los pesticidas en agua, manteniéndolos en solución incluso a concentraciones elevadas.

El mejor ejemplo de degradación de un hidrocarburo clorado es el DDT. La figura 7.1 muestra los posibles productos de degradación del DDT. Se puede ver que los microorganismos transforman el DDT en DDD, mientras que los mamíferos e insectos lo transforman en DDE. En el caso de la molécula de DDE, se forma un enlace doble de carbono y en la de DDD se reemplaza un cloro por un hidrógeno. Puede parecer que estas moléculas no han cambiado mucho, pero su comportamiento en el medio se ve seriamente afectado por los pequeños cambios producidos por la degradación. El DDE y el DDD son tóxicos y de relativa larga vida en el medio, como es el DDT. Así, los productos de ruptura del DDT pueden afectar a la calidad del agua de forma similar al DDT.

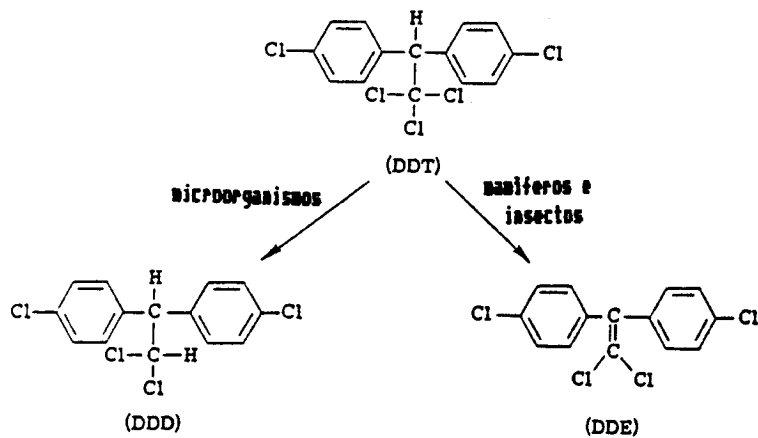


Figura 7.1.

La figura 7.2 muestra la ruptura de otro hidrocarburo clorado, el Lindano. La compleja estructura anular del Lindano puede romperse en otras dos: el 2,4,5-triclorofenol o el 2,3,5-triclorofenol. Estos compuestos son conocidos por causar problemas de sabor y olor en el agua.

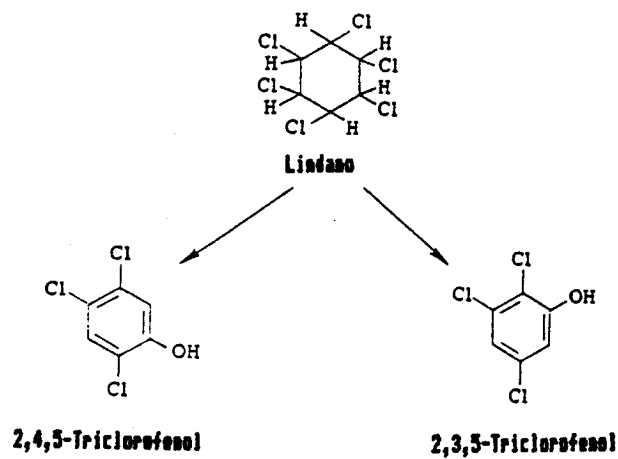
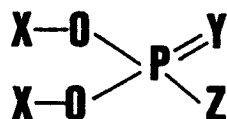


Figura 7.2

Se han descrito muchos caminos de degradación de los hidrocarburos clorados. Se conocen tanto los mecanismos como los productos de degradación de la mayoría de los pesticidas hoy en uso. Sin embargo, desde la perspectiva de la calidad de las aguas, la aparición de metabolitos no es tan importante como la velocidad a la que son producidos. En general, los hidrocarburos clorados causan severos problemas de calidad en las aguas, debido a su lenta velocidad de degradación. Algunos autores (Kuhr et al. 1972), han estudiado la degradación del DDT en suelos de viñedos a los que se estuvo aplicando DDT constantemente durante 24 años. Se observó que el DDT permanecía entre la superficie y una profundidad máxima de unos 7 cm y no se movía hacia las aguas subterráneas, esto último debido al tipo de suelo significativamente arcilloso. También se mostró que aproximadamente el 50 % del DDT se degradaba en 6 años, el 67 % en 12 años y el único producto de degradación que se encontró en el suelo fue el DDE.

7.3.4.- MECANISMOS DE DEGRADACION DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS.

El siguiente grupo general de pesticidas son los organofosforados. Como su nombre indica, estos compuestos son moléculas orgánicas complejas que contienen fósforo, con una estructura general:



Estos compuestos, en general, se hidrolizan fácilmente y a veces se degradan con facilidad. Sobre los mecanismos de la hidrólisis de estos compuestos hay que señalar que la estabilidad frente a las acciones hidrolíticas aumenta en el siguiente orden, según la naturaleza de los enlaces: anhídrido o halogenuro, alcohoxi y amido, para los oxifosfatos, tiofosfatos y fosfonatos. Los tiofosfatos son más estables que los oxifosfatos debido a la mayor electroafinidad del átomo de oxígeno.

Otra causa de la alteración y degradación de los organofosforados son las reacciones fotoinducidas, tales como la oxidación de los grupos mercapto a sulfóxidos y sulfonas. Es importante señalar que la radiación visible y ultravioleta es capaz de producir isomerizaciones en los ésteres fosfóricos para dar derivados de mayor toxicidad. Cabe señalar a este respecto que los isómeros del Systox, Tiono y Tiol, sometidos a la acción de la luz dan origen a otros nuevos derivados, más tóxicos, de estructuras relacionadas.

En cuanto a la oxidación, cabe decir que el tipo más conocido

y que introduce el mayor incremento en la toxicidad de los insecticidas fosforados, es la que transforma los tiofosfatos en oxifosfatos. Esta oxidación se desarrolla espontáneamente en el caso del Dimetoato. El Malatión, Ronnel y el Co-Ral son fácilmente oxidables mediante agentes tales como el ácido paracético y el nítrico. Otra clase de oxidación espontánea es la que afecta a los grupos mercapto, que se transforman en sulfóxidos y sulfonas. Por otra parte, es interesante la oxidación que se desarrolla en los fosforoamidatos. Esta oxidación puede ser provocada por permanganato, dicromato, hipoclorito y ácido paracético entre otros, dando lugar a productos oxidados de gran toxicidad.

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

La mayoría de los compuestos de este grupo muestra una alta toxicidad en mamíferos. Como un ejemplo, uno de los pesticidas de este grupo, comúnmente utilizado, el Paratión, se ha demostrado que se hidroliza lentamente, siendo degradado alrededor de un 50% del producto en 120 días a pH neutro. Otro pesticida de este grupo, el DDVP, se degrada en un 50 % en ocho horas a pH neutro.

7.3.5.- MECANISMOS DE DEGRADACION DE LOS CARBAMATOS.

Los carbamatos se degradan con relativa rapidez y tienen una limitada acción residual. Su solubilidad es también limitada pero es mucho mayor que la de los organoclorados. Como ejemplo típico de degradación de carbamatos, en la figura 7.3 (Russell, 1986), se muestra el caso del Aldicarb, en la que se aprecian los caminos de degradación que sufre este compuesto.

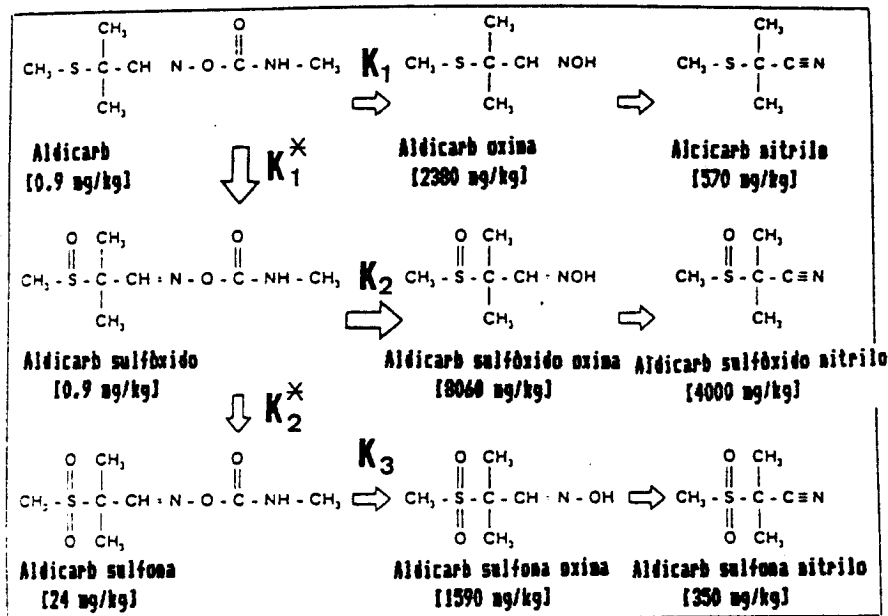


Figura 7.3.

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

Estas reacciones se pueden explicar adecuadamente por una cinética de primer orden. Como muestra la figura 7.3, K_1 , K_2 y K_3 representan la hidrólisis y K_1^* y K_2^* indican la oxidación. Expresado en términos de una cinética de primer orden, suponiendo que la oxidación e hidrólisis tienen lugar en solución y dado que sólo una parte del volumen total del suelo está ocupado por agua, se pueden establecer los siguientes mecanismos:

$$Z \frac{d[A]}{dt} = - Z (K_1 + K_1^*) [A]$$

$$Z \frac{d[A-SO]}{dt} = Z K_1^* [A] - Z (K_2 + K_2^*) [A-SO]$$

$$Z \frac{d[A-SO_2]}{dt} = Z K_2^* [A-SO] - Z K_3 [A-SO_2]$$

donde Z es el contenido volumétrico de agua ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$), los corchetes indican la concentración y la transformación del compuesto se define con respecto al volumen. La aproximación de que la degradación ocurre en solución es buena en el caso del Aldicarb y sus metabolitos ya que apenas se produce adsorción.

Estas ecuaciones predicen que la concentración de Aldicarb es monótonamente decreciente mientras que las formas sulfona y sulfóxido varían su concentración dependiendo del valor de los coeficientes.

Hay muchos factores que influyen en la degradación de los residuos del Aldicarb a compuestos biológicamente inactivos. Algunos de los más importantes son: pH, humedad y población de microorganismos, siendo las condiciones óptimas de degradación alta temperatura, alto pH y abundancia de microorganismos.

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

- a) Degradación en la zona no saturada: la humedad del suelo disuelve rápidamente el compuesto. El proceso de oxidación es relativamente rápido y existe poco Aldicarb un mes después de la aplicación. La degradación del Aldicarb sulfóxido y Aldicarb sulfona es el resultado de la acción química y microbiana. Especialmente en suelos ácidos, la degradación microbiana llega a ser el mecanismo más importante en la zona de las raíces. La velocidad de degradación es función de la profundidad en esta zona, ya que la población de microorganismos desciende con la misma.

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

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

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

7.3.6.- MECANISMOS DE DEGRADACION DE LOS ACIDOS ORGANICOS.

La mayoría de los compuestos de este grupo se utilizan como herbicidas. Muchos investigadores han estudiado la velocidad de degradación de estos compuestos. Investigaciones realizadas sobre la velocidad de degradación del 2,4-D y del 2,4,5-T han mostrado que la adición de un átomo de cloro extra en el anillo bencénico hace aparentemente al compuesto extremadamente resistente a la degradación bacteriana. La figura 7.4 (Alexander 1961) muestra la variación de la velocidad de reacción en suelos en función del contenido en cloro.

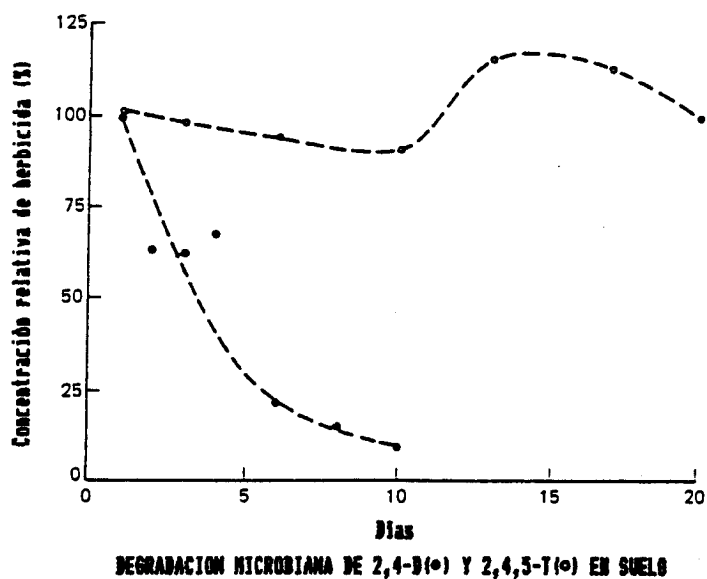


Figura 7.4.

7.3.7. MECANISMOS DE DEGRADACION DE LOS PIRETROIDES.

Las principales características de los piretroides son:

- 1) su estabilidad, al no descomponerse por acción de la luz (ya que las piretrinas naturales son muy sensibles a descomponer por la luz),
- 2) su elevada actividad insecticida contra un amplio número de especies,
- 3) sus bajos efectos sobre el medioambiente
- 4) dosis muy bajas de uso.

Las investigaciones realizadas con esta familia de pesticidas indican que los piretroides no presentan propiedades tóxicas para la salud humana. Prácticamente insolubles en agua, quedan retenidas en las capas superficiales del suelo antes de desaparecer, por lo que no es muy probable que lleguen a alcanzar la capa freática.

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

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

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

8.- ANALISIS QUIMICOS DE PESTICIDAS.

8.1.- DETERMINACION ANALITICA DE PESTICIDAS INORGANICOS EN LABORATORIO.

Este apartado no se extiende en la descripción de las técnicas de análisis ya que éstas son las convencionales en el análisis de aguas.

El primer paso consiste en el análisis cualitativo de la muestra de agua para conocer el tipo de iones inorgánicos presentes en la solución. La mayor parte de los pesticidas inorgánicos se caracterizan por el aporte a la solución acuosa de los cationes de los elementos Cu, Cd, Hg y Pb entre otros y de los aniones arseniato y arsenito en lo referente a sustancias tóxicas ya que además pueden aportar otros iones no considerados tóxicos, que pueden aumentar la concentración de especies mayoritarias.

La técnica más utilizada en la determinación de los pesticidas inorgánicos es la espectrofotometría de absorción atómica, previo tratamiento químico acorde a la concentración previsible de cada elemento. Este método es el más idóneo para la determinación de un gran número de metales, sobre todo a nivel de trazas y es ampliamente utilizado en el campo del análisis de aguas.

Una técnica reciente en el análisis de aniones y cationes en cantidades trazas es la cromatografía iónica que se ha desarrollado para evitar los problemas de interferencias, tanto de la matriz como de otras especies químicas similares que se desean determinar. Esta técnica incluye igualmente la separación previa de los elementos a determinar a través de un intercambio iónico.

8.2.- DETERMINACION ANALITICA DE PESTICIDAS ORGANICOS EN LABORATORIO.

Los pesticidas y residuos de pesticidas orgánicos presentes en el agua son muchos y de naturaleza variada, por lo que su determinación y análisis cuantitativo, al depender del tipo de pesticida y dado que aparecen en bajas concentraciones, lo hace muy complejo. No obstante, debido al gran desarrollo experimentado en los últimos años por las técnicas cromatográficas, con la puesta a punto de detectores específicos, se pueden analizar los distintos tipos de pesticidas en agua incluso a nivel de trazas.

Para analizar los pesticidas orgánicos presentes en el agua es preciso seguir una metodología que involucra los siguientes pasos sucesivos:

- 1) Extracción y Purificación del pesticida
- 2) Detección y determinación cuantitativa

8.2.1.- EXTRACCION Y PURIFICACION DEL PESTICIDA.

La extracción del pesticida se hará de acuerdo con su naturaleza y composición, es decir, según su solubilidad en agua, en disolventes orgánicos, etc. Por ejemplo, en el caso de los compuestos organoclorados, cuya solubilidad en agua es muy baja y son difícilmente ionizables, la extracción se realiza mediante disolventes orgánicos. En lo que sigue se denominan pesticidas ionizables aquellos que son fácilmente solubles en agua y no ionizables los que no lo son.

La limpieza y purificación de los extractos consiste en el enriquecimiento del residuo para separarlo de sustancias coextraídas interferentes, es decir, se trata de conseguir una disolución con residuo semejante a una patrón. Esta etapa analítica ha de tener presente, como la extracción, la polaridad de las moléculas a efectos de su solubilidad. Esta etapa es casi imprescindible, porque el extracto requiere una limpieza y purificación del residuo y depende de numerosos factores como son por ejemplo naturaleza del ingrediente activo, naturaleza del soporte (matriz vegetal, suelo o disolución acuosa), medio de extracción empleado y técnica de valoración (cromatografía, espectrometría, etc.). Hay que tener en cuenta que es preciso conocer los procesos de degradación que pueden sufrir los compuestos objeto de estudio, ya sea por causas fisicoquímicas o biológicas, para interpretar correctamente los resultados encontrados en la investigación de un extracto.

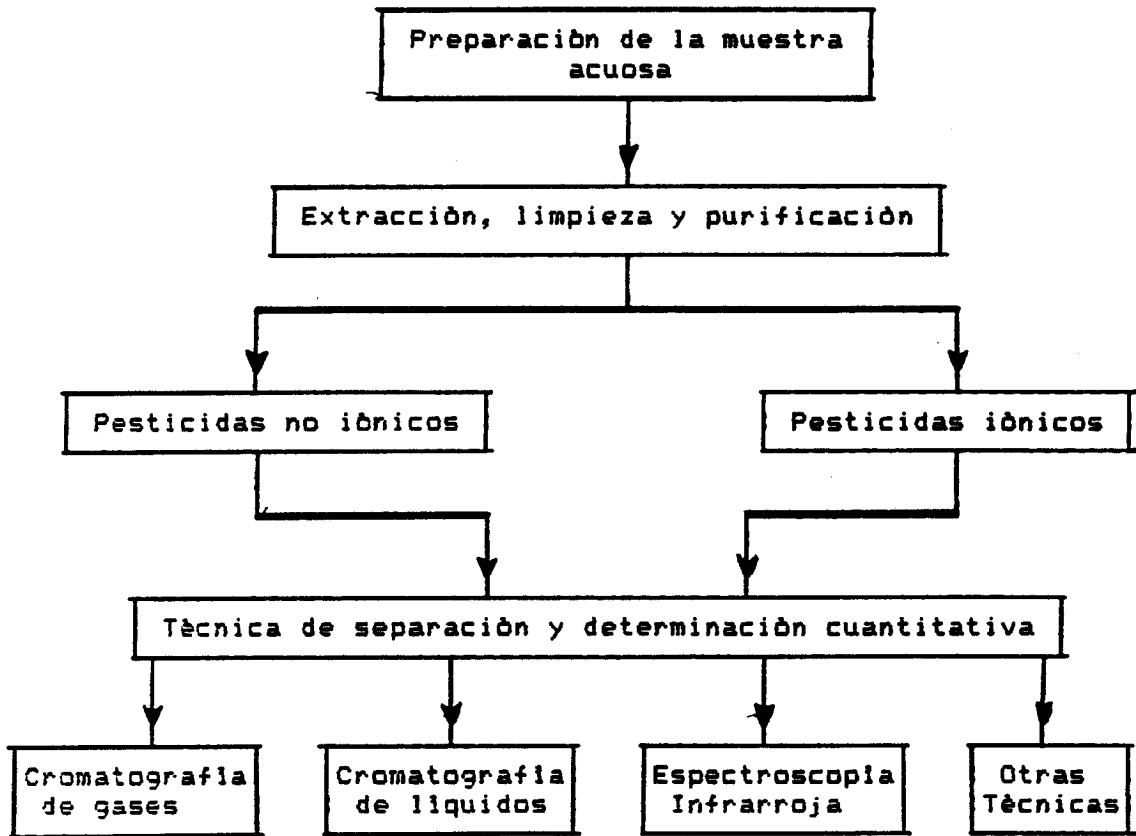
Los pesticidas fácilmente ionizables son generalmente herbicidas y entre ellos, los derivados del ácido clorofenoxiacético.

Hay muchos metabolitos de naturaleza iónica que proceden de insecticidas difícilmente ionizables. Este es el caso por ejemplo de algunos compuestos que proceden de la hidrólisis de los insecticidas organofosforados. En estos casos, los métodos de extracción que se aplican a los pesticidas no iónicos se pueden también utilizar pero introduciendo ligeras modificaciones, como la acidificación de la muestra, procediéndose después a la extracción mediante disolventes orgánicos.

Las muestras de agua que poseen conjuntamente pesticidas ionizables y no ionizables, deben alcalinizarse previamente antes de proceder a la extracción. Las sustancias no ionizables se extraen y los productos ionizables quedan en la fase acuosa. Después se lleva la solución a pH ácido y se extraen así los compuestos ionizables. De esta forma se aíslan las dos fracciones diferentes de pesticidas. Existen también otros métodos alternativos a la acidificación, aunque en aguas es éste el que más se utiliza.

Una vez realizados los procesos de extracción y purificación se pasa ya a la fase de análisis cuantitativo que incluye distintos tipos de cromatografías y espectrometrías, según el compuesto a analizar. La figura 8.1 muestra un esquema general de los pasos a seguir para la determinación cuantitativa de pesticidas.

Figura 8.1.

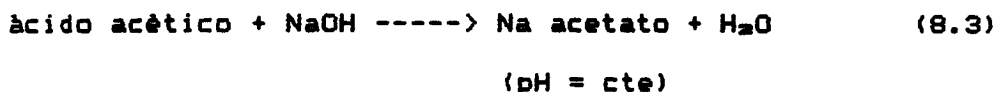
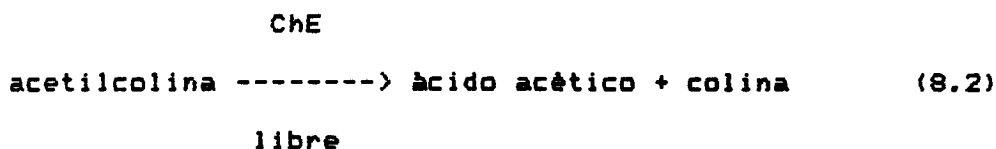
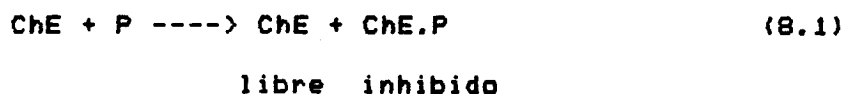


8.2.2.- DETECCION Y DETERMINACION BIOQUIMICA.

Este método tiene su fundamento en la posibilidad de analizar diversos compuestos a nivel de trazas mediante reacciones enzimáticas, tales como activación e inhibición. Estos fenómenos conciernen a la actividad de un enzima.

Se define como activador aquella sustancia cuya presencia en concentraciones bajas provoca que un enzima, relativa o pobremente activo muestre un aumento drástico en su actividad. Los inhibidores tienen el efecto contrario.

Un ejemplo de proceso de inhibición muy útil que permite la determinación de pesticidas es el basado en la reacción de la acetilcolina-colinesterasa. La secuencia de la reacción es:



En presencia del pesticida P se forma el complejo ChE.P con la colinesterasa (ChE) y por lo tanto se inhiben las reacciones (8.2) y (8.3). La inhibición indica la cantidad de pesticida presente. Esencialmente, la cantidad de ácido acético formado es función de la cantidad de pesticida presente, como se indica en

la anterior secuencia de reacciones.

Con este método se puede conocer con bastante precisión la cantidad de pesticida presente, pero para poder determinar exactamente el tipo de compuesto habría que recurrir a otro tipo de técnicas analíticas. Entre los pesticidas que se comportan como buenos inhibidores se encuentra el DDT, entre otros.

8.2.3.- CROMATOGRAFIA DE GASES.

Es una de las técnicas más ampliamente utilizadas. El cromatógrafo puede estar dotado de distintos tipos de detectores dependiendo del pesticida que se vaya a analizar. Los detectores más utilizados son:

- Detector de captura de electrones. Consiste en una fuente radiactiva emisora de electrones que opera a voltajes bajos (0-50 V), siendo éstos absorbidos de forma diferencial según el tipo de sustancia que atraviesen. Este detector es extremadamente sensible a los halógenos, por lo que es de gran utilidad en la determinación de pesticidas organoclorados.
- Detector por ionización de llama: Este detector está basado en la pirólisis de los compuestos orgánicos cuando se exponen a una llama de H_2-O_2 , con la consiguiente formación de iones en el proceso. Este detector se ha convertido en uno de los más populares y muestra gran calidad para el análisis cuantitativo. Se puede hacer que el detector responda únicamente a los compuestos organofosforados, incluso en cantidades inferiores a 10^{-9} p.p.m., cuando se incorpora un bloque de $CsBr$ o de Rb_2SO_4 ,

como parte de la estructura más cercana a la llama. Este aparato es el más utilizado para medir trazas de pesticidas organofosforados.

Dentro de los detectores por ionización de llama se tienen los siguientes dos tipos principales:

a) Detector Termoiónico: En la continua búsqueda de detectores cada vez más sensibles y específicos, se desarrolló el detector termoiónico, de una sensibilidad mayor que el de captura de electrones frente a los compuestos que contienen halógenos y fósforo. Cuando un compuesto orgánico se quema en presencia de una sal de metal alcalino, hay un aumento de sensibilidad respecto a los compuestos que contienen halógenos y fósforo (caso de los pesticidas organoclorados y organofosforados, por ejemplo). Se ha encontrado experimentalmente que el potasio es el que produce la mayor respuesta para el caso de los compuestos de fósforo. La sensibilidad está entre 10 y 2 p.p.m.

b) Por conductividad electrolítica. Permite la valoración con una sensibilidad de 10 a 2 p.p.m. de los compuestos de nitrógeno. También puede detectar en otras condiciones organohalogenados y alcanza una sensibilidad de 0.02 p.p.m. en residuos de pesticidas.

- Detector Microcolorimétrico: La cromatografía microcolorimétrica de gases es una combinación de tres técnicas: cromatografía de gases (de columna), combustión, y colorimetría. Al introducir la muestra los distintos componentes se separan en la columna; cada componente se quema en el horno y se determinan los productos finales de la combustión colorimétricamente. En el

caso de compuestos halogenados, el cloruro de hidrógeno resultante es detectado por la celda colorimétrica.

Esta última técnica se utiliza ampliamente en el análisis de trazas de pesticidas. Aunque no es tan sensible como la captura de electrones y los detectores termoiónicos (en un factor de 1000 aproximadamente), posee una ventaja sobre estos dos detectores, y es que tanto los detectores de captura de electrones como los termoiónicos requieren una preparación muy rigurosa de la muestra antes de ser introducida en el cromatógrafo. Si se usa el sistema colorimétrico se puede evitar una parte muy importante de la preparación de la muestra ya que, aunque no se hayan eliminado algunos compuestos que interfieren, la cromatografía microcolorimétrica se puede emplear con un alto grado de seguridad de que sólo los compuestos halogenados (en el caso de pesticidas) se van a detectar. Además, esta técnica es muy específica.

Un problema que surge habitualmente al obtener el cromatograma es la posible aparición de picos que pueden corresponderse con otras sustancias que no son pesticidas. Estos picos pueden llevar a error en la evaluación cuantitativa ya que pueden solaparse o incluso enmascarar las señales de los compuestos de interés. Cuando ocurre esto es útil recurrir a un espectrómetro de masas que permite realizar el análisis cualitativo de los compuestos separados en el cromatógrafo de gases.

La combinación de la cromatografía de gases con las técnicas de espectrometría de masas es muy útil, ya que el espectrómetro de masas funciona mejor cuando se usan muestras pequeñas en fase gaseosa y el efluente de la cromatografía de gases consta de una secuencia de este tipo de muestras. El espectrómetro de masas

proporciona un medio de identificación de los picos que van obteniéndose en la cromatografía de gases. Actualmente se fabrican ya espectrómetros de masas combinados con la cromatografía de gases.

8.2.4.- CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA PRESION.

La cromatografía líquida emplea detectores como el refractómetro diferencial y el fotómetro de luz ultravioleta, que permiten mantener la integridad de la muestra al actuar a temperaturas no muy altas. Con estas técnicas automatizadas las posibilidades de separación han aumentado por el papel activo de la fase móvil pudiéndose aplicar a pesticidas poco volátiles.

8.2.5.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Esta técnica usada junto a la cromatografía, puede ser muy útil en la identificación de los diferentes tipos de pesticidas. Las bandas de absorción en el infrarrojo causadas por deformaciones fuera del plano en la región entre 1200 y 650 cm^{-1} son muy útiles para analizar estos compuestos. La elevada intensidad de estas bandas las hace especialmente interesantes para el trabajo cuantitativo.

8.2.6.- OTRAS TECNICAS.

- a) Polarografía. Es frecuentemente útil para realizar una buena identificación del compuesto. Permite la valoración de ditiocarbamatos, pero requiere gran experiencia y una atmósfera inerte. Es sensible a reacciones redox.

- b) Cromatografía de papel y capa fina. Permite una buena separación pero con limitaciones en la identificación o confirmación de los compuestos. La cromatografía de capa fina, además de práctica y rápida sirvió de etapa preparatoria para aislar residuos y valorarlos por espectrofotometría y cromatografía de gases. Avances recientes permiten el análisis cuantitativo directo por densitometría y reflectancia.

9.- COMPORTAMIENTO, PROCESOS Y EVOLUCION DE LOS PESTICIDAS Y DE SUS RESIDUOS DE CARA A SU INFLUENCIA EN LA CALIDAD DE LAS AGUAS SUBTERRANES.

9.1.- GENERALIDADES.

El comportamiento de un pesticida, de cara a su posible influencia sobre la calidad de las aguas subterráneas, viene condicionado no sólo por las características intrínsecas del mismo, sino que a su vez está estrechamente relacionado con las propiedades del medio en donde se encuentre (características extrínsecas).

En concreto, cuando un pesticida llega a un suelo se originan una serie de procesos de interacción con el medio, bien físicos (volatilización, arrastre, retención, infiltración y adsorción), bien químicos (degradación, disolución, adsorción, absorción y oxidación), bien biológicos (absorción y degradación), o bien los procesos característicos de la hidrogeología como infiltración, dispersión, comportamientos diferentes de los pesticidas según la tipología, movilidad, etc.

Como se ha apuntado, todos estos procesos pueden resultar incrementados o amortiguados en función de la interacción del pesticida con el medio según sus características.

Así, es fundamental conocer la hidrólisis y fotólisis en el agua y en los suelos, el metabolismo aerobio y anaerobio en ambos medios, la lixiviabilidad e infiltración en el suelo y subsuelo, y la dispersión en el agua.

En general y debido a que los pesticidas se aplican comúnmente de una manera difusa (no puntual), el paso de los pesticidas a las aguas se realiza con una dilución importante, dando concentraciones finales bajas, salvo en el caso de vertidos accidentales, aplicaciones directas del pesticida sobre el agua, y en ciertos casos, por efectos acumulativos de la concentración de los productos (ciertos pesticidas o excesos en su uso) o gran vulnerabilidad de los acuíferos.

Evidentemente, los pesticidas evolucionarán de cara a su influencia en la contaminación de las aguas subterráneas, en función de sus características, composición química, residuos y de los procesos de interacción que puedan ocurrir.

En apartados anteriores se han estudiado muchos de los procesos aquí citados (por ejemplo: degradación, tanto biodegradación como transformación química, solubilidad, oxidación, etc.). En concreto, se prestará en este apartado mayor atención a la movilidad de los pesticidas hacia/en las aguas subterráneas.

9.2.- PROCESOS DE LOS PESTICIDAS EN EL SUELO Y SUBSUELO.

El continuado aumento del uso de pesticidas y, especialmente, de insecticidas y herbicidas incorporados al suelo, plantea el problema de la posible acumulación de residuos que puedan resultar tóxicos para las plantas cultivadas o para los organismos beneficiosos que viven en el suelo. Estos residuos pueden también ser lavados por el agua de lluvia o riego y alcanzar las corrientes de agua, subterráneas o superficiales, contaminándolas. La lenta descomposición de los pesticidas en los

suelos se ve favorecida en general por la humedad en los mismos, un pH ligeramente ácido, un alto contenido en ácidos húmicos y en las estaciones cálidas al aumentar la actividad microbiana.

Un pesticida puede incorporarse al suelo 1) a causa de un tratamiento a la vegetación, 2) por accidente o 3) como presunto atentado ecológico. En el suelo, el pesticida queda sometido a unos procesos de inactivación, más o menos intensos, que se esquematizan en la figura 9.1. En dicha figura se indican los procesos de volatilización, fotólisis (descomposición por la luz), degradación química y biológica, absorción por las plantas e integración del pesticida a sus mismos frutos, adsorción por los coloides del suelo y lixiviado e infiltración (estos dos últimos denominados en la figura como arrastre por percolación)

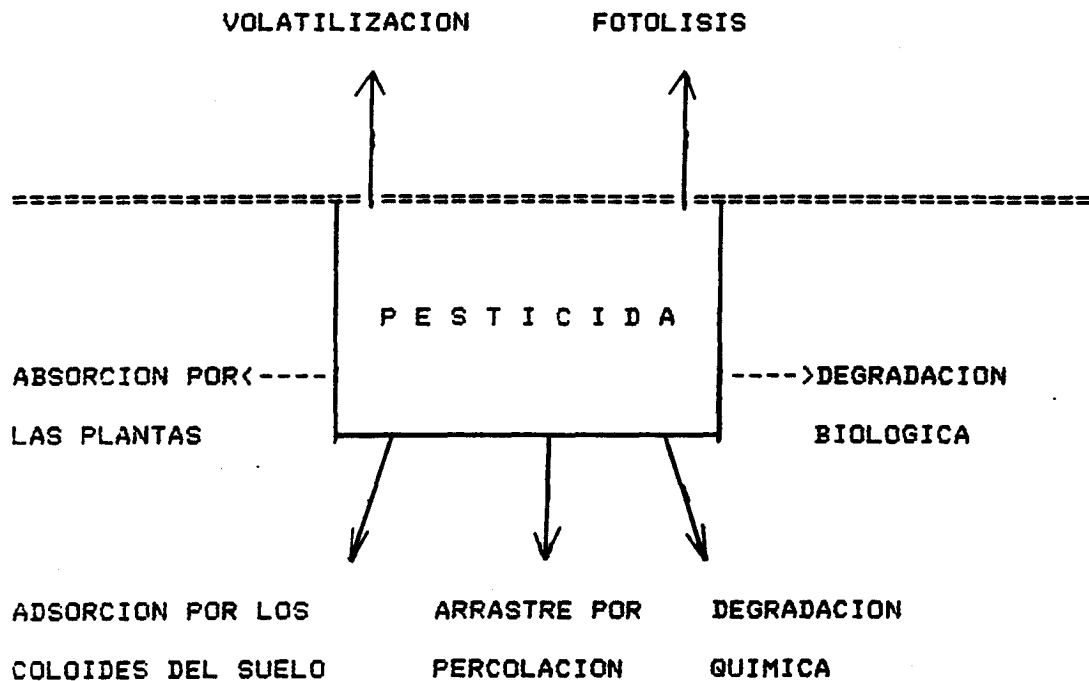


Figura 9.1. Procesos de los pesticidas en los suelos.

La inactivación de un pesticida puede ser rápida o lenta dependiendo de los siguientes factores:

- a) La naturaleza del pesticida.
- b) La naturaleza del suelo.
- c) El clima.
- d) Las labores agrícolas.

El pesticida incorporado al suelo deja un residuo que generalmente suele estar localizado en la capa superior del terreno. Por lo tanto, el posible efecto fitotóxico tendrá mayor probabilidad de manifestarse con ocasión de la próxima siembra.

Tanto los factores extrínsecos (son los ajenos al pesticida como clima, suelo, etc.) como los intrínsecos (las propiedades del pesticida) contribuyen a la variabilidad espacial observada en la concentración de los pesticidas. El "método de aplicación" del pesticida y las subsiguientes operaciones de cultivo pueden tener el máximo impacto sobre las variables extrínsecas en las medidas de concentración y flujo de los pesticidas. Tales variabilidades necesitan ser tenidas en cuenta en el diseño de la estrategia de muestreo del suelo y de las aguas subterráneas, así como en la interpretación de los datos de campo. La variabilidad intrínseca debida a la sorción (adsorción y absorción) y degradación de los pesticidas parece ser pequeña según ciertos autores; Rao et al. (1986) encontraron que el coeficiente de variación (desviación típica dividido por la media) de los factores intrínsecos era menor del 30%.

9.3.- APROXIMACION A LA CUANTIFICACION DE LA PERSISTENCIA DE LOS PESTICIDAS EN EL SUELO.

A continuación se va a realizar una aproximación simple al fenómeno, ya que sólo considera la degradación como proceso de eliminación del pesticida en el suelo. Su valor es meramente indicativo para ver la importancia que tiene la degradación en la persistencia del pesticida.

Cuando un pesticida se incorpora al suelo, la cantidad que queda al cabo de un año, supuesto que el compuesto es retenido por el suelo, puede expresarse de la siguiente forma:

$$R = D (1 - I) = D P$$

en donde: R es la cantidad de pesticida en el suelo en kg/ha,
D es la dosis inicial recibida por el suelo en kg/ha,
I es el tanto por uno de inactivación,
y P es el tanto por uno de persistencia anual, en donde

$$P = 1 - I.$$

Si no se efectúa ninguna otra aplicación o tratamiento al año siguiente, al cabo de dos años de la aplicación, la cantidad de pesticida que permanece en el suelo será:

$$R = D I^2$$

Si el tratamiento se hace anualmente, la cantidad de pesticida que se acumulará en el suelo al cabo de n años es:

$$R = \frac{D I (1 - I^n)}{(1 - I)}$$

A partir de la aplicación de esta fórmula para una dosis constante se puede observar que:

- 1) Para porcentajes de inactivación inferiores al 50% la acumulación alcanza rápidamente altos niveles.
- 2) Para porcentajes de inactivación superiores al 50% la acumulación nunca alcanza el doble de la dosis anual y es prácticamente despreciable.

Un ejemplo de lo anterior podría ser el caso del 2,4 D el cual persiste en el suelo según los casos desde 2 a 3 semanas hasta 6 meses, con una media de 6 a 8 semanas. Si se admite que el porcentaje de persistencia "semestral" es del 25 % (como suele suceder en los suelos áridos), se tiene un porcentaje "semestral" de inactivación del 75%. Los pesticidas en el suelo al final del tercer semestre para una dosis de aplicación de 1 kg/ha en tratamientos semestrales serán de 0.33 kg/ha, y la acumulación al principio del cuarto semestre será de 1.73 kg/ha.

Debe tenerse en cuenta que no es posible deducir los porcentajes de inactivación correspondientes a un periodo de los de otro, es decir, el porcentaje de inactivación semestral no es la mitad del porcentaje de inactivación anual. Por otra parte la degradación será diferente según el tipo de suelo, es decir, si el pesticida es adsorbido por arcillas o materia orgánica presente la persistencia aumentará al disminuir la inactivación.

9.4.- SORCION DE LOS PESTICIDAS EN EL SUELO Y SUBSUELO.

Como ya se ha comentado anteriormente la sorción de los pesticidas en el suelo está estrechamente correlacionada con el contenido de materia orgánica y de arcillas del suelo. Existe una nitida correspondencia entre las distribuciones espaciales del contenido de materia orgánica y de los coeficientes de sorción, retardando esta última el movimiento de los pesticidas a través de la zona no saturada y de la inactivación y/o degradación.

La sorción de un compuesto químico orgánico (como se vió en el apartado 7 de inactivación y degradación) por el suelo y el subsuelo sigue usualmente una ley del tipo:

$$S = K_{p^f} C^n$$

donde: S es la concentración sorbida (g/g),

K_{p^f} es el coeficiente de sorción (o de proporcionalidad de Freundlich) (ml/g)ⁿ,

C es la concentración de pesticida en el agua (g/ml), y

n es una constante igual o menor que 1.

Para un suelo dado, los diferentes compuestos están caracterizados por distintos valores de K_{p^f} y n.

La sorción de los PCBs, por ejemplo, se ha visto que sigue una ley lineal (n=1, y $K_{p^f}=K_p$) para una gran variedad de suelos y sedimentos (Chiou et al. 1979, 1983; Steen et al. 1978; Horzempa y Di Toro 1983). Así, para los PCBs se tiene:

$$S = K_p C$$

Obsérvese que K_{p^f} y K_p dependen de las propiedades químicas del pesticida y de las del suelo o sedimento, y se obtienen gene-

ralmente a partir de estudios de equilibrio en laboratorio sobre "proceso-tipo", si bien, recientemente, han sido obtenidos por experimentos de flujo a través de columnas de suelo. A menudo los valores de K_p^* , K_p y n son desconocidos, lo cual ha llevado a usar métodos estimativos a partir de la información disponible en la literatura.

Según Freeze y Cherry (1979) para medios porosos el factor de retardo en el transporte para un contaminante que presente sorción lineal viene dado por la siguiente expresión:

$$FR = 1 + d_s K_p / p \quad (9.1)$$

donde: FR es el factor de retardo en el transporte,

d_s es la densidad del suelo,

p es la porosidad del suelo.

Hay que señalar, por otra parte, que el valor del factor de retardo (FR) obtenido según la fórmula anterior (9.1) constituye un límite inferior de dicho factor en el transporte a través de las zonas no saturadas (suelos y zonas no saturadas en general).

Para una amplia variedad de compuestos orgánicos no iónicos se ha visto que:

$$K_p = K_{co} f_{co} \quad (9.2)$$

donde: K_{co} es el coeficiente de distribución de la relación entre los componentes inorgánicos del suelo y el carbono orgánico (CO) del mismo, y

f_{co} es la fracción de carbono orgánico en el suelo sobre un peso determinado, que varía entre 0 y 1.

La estimación de la ecuación (9.2) produce valores de K_{co} que son independientes del tipo de suelo. De todas formas existe un

limitación para los valores de K_{co} ya que éstos sólo pueden estimarse si se conoce el punto de solubilidad y la solubilidad acuosa del pesticida, que se puede estimar por la siguiente ecuación:

$$\log K_{co} = - 0.921 \log X_{sol} - 0.00953 (PS - 25) - 0.405$$

siendo $X_{sol} = [(C_{sol} / PM) 10^{-3}] / 55.56$

donde: C_{sol} es la solubilidad del pesticida (g/ml),

PM es el peso molecular del pesticida (g/mol), y

PS es el punto de solubilidad del pesticida en °C. En general, se establece a 25°C para pesticidas que son líquidos.

Si se mide el valor de la fracción de carbono orgánico (f_{co}), el coeficiente de sorción (K_p) se puede obtener a partir de la expresión anterior (9.2), utilizando datos de K_{co} obtenidos en el estudio de otro suelo o sedimento. Cuando el K_{co} de interés ha sido determinado adecuadamente y el K_p se ha determinado también experimentalmente, la concordancia entre el K_p deducido según 9.2 y el encontrado experimentalmente guarda una relación de 5 a 2 (Mingelgrin y Gerstl 1983). Cuando el f_{co} es bajo y/o existe gran cantidad de arcillas hinchables, el uso de la fórmula (9.2) puede llevar a errores mayores (Hassett et al. 1980; Karickhoff 1984).

En ausencia de estas dificultades Chiou et al. (1983) han señalado que a bajas concentraciones de muchos compuestos no iónicos no les afecta que el suelo tenga carbono orgánico. Diferentes compuestos presentan el mismo valor de K_p cuando son estudiados de forma conjunta o individual. Esto es razonable a bajas concentraciones ya que:

- 1) La capacidad de sorción de la mayoría de los suelos y sedimentos excedería con mucho las cantidades de compuestos presentes sorbidos (Milegelgrin y Gerstl 1983), y
- 2) El poder de disolución de la fase acuosa permanece sin cambios.

Cuando otro compuesto está presente en concentraciones altas el poder de disolución de la fase acuosa puede incrementarse y los valores de K_p pueden reducirse (Rao et al. 1983).

Es de observar que se puede estimar un valor promedio en campo del coeficiente de sorción para los suelos a partir del valor promedio del contenido de carbono orgánico (CO) en el caso de pesticidas no iónicos.

Karickhoff et al. (1979) han propuesto la determinación de K_{co} en el caso de compuestos hidrófobos por medio de la correlación entre el logaritmo decimal de K_{co} y el logaritmo decimal de K_{oa} (donde K_{oa} es el coeficiente de distribución de la relación entre el octanol en el suelo al agua en el mismo) según la relación siguiente:

$$\log K_{co} = \log K_{oa} - 0.21$$

En la tabla 9.1 se muestran los valores deducidos del $\log K_p$ en muestras de limo de Condie (Acuífero de Regina, Saskatchewan, en Canada) basados en un valor de $f_{co} = 0.0036$, y valores de $\log K_{co}$ obtenidos de la literatura. El 4-PCB es el 2,2',5,5'-tetraclorobifenilo, el 5-PCB es el 2,2',4,5,5'-pentaclorobifenilo, y el 6-PCB es el 2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenilo.

Tabla 9.1.

Compuesto	Log K_{oc}	Log K_p deducido
4-PCB	4.91 (Chiou et al. 1979)	2.47
5-PCB	5.9 (Gschwend y Wu 1985)	3.5
6-PCB	4.28-6.22 (Voice et al. 1983)	1.8-3.8

En la tabla 9.2 se indican los valores medidos de log K_p para las muestras de la formación de limo de Condie, a una temperatura de 22° C. El intervalo de confianza del 90% es igual a K_p más-menos 1.75 la desviación típica (ya que son 17 muestras), siendo la desviación típica y el coeficiente de correlación los del ajuste por mínimos cuadrados de la expresión isoterma: $S = K_p C$.

Tabla 9.2.

Compuesto	Log K_p	%	Coeficiente de correlación lineal
	90% de Confianza	Desviación típica	
4-PCB	3.65-3.75	6.3	0.968
5-PCB	3.89-4.04	8.8	0.940
6-PCB	4.32-4.49	11.0	0.913

En la tabla 9.3 se muestra la comparación de los valores de $\log K_{co}$ para diferentes PCBs, siendo los datos para el intervalo de temperaturas entre 20°-25° C, y queriendo decir E que son datos experimentales.

Tabla 9.3.

Compuesto	Referencias	f_{co}	Log K_{co}
4-PCB	Steen et al (1978)	0.004-0.024	4.69-5.02(E)
	Steen et al (1978)	0.004-0.024	4.72-5.11(E)
	Chiou et al (1979)	0.018	4.91(E)
	Karickhoff (1985)	0.0036	6.15(E)
	Karickhoff (1985)	0.0036	>5.5
5-PCB	Gschwend y Wu (1985)	0.007	5.8(E)
	Gschwend y Wu (1985)	0.025	5.9(E)
	Karickhoff (1985)	0.0036	6.41(E)
	Karickhoff (1985)	0.0036	6.3-6.4
6-PCB	Karickhoff (1985)	0.030	6.08(E)
	Chiou et al (1979)	0.018	5.58(E)
	Horzempa y Di Toro (1983)	0.045	5.34-5.58(E)
	Voice et al (1983)	0.029-0.038	4.28-6.22(E)
	Karickhoff (1985)	0.0036	6.86(E)
	Karickhoff (1985)	0.0036	6.8-6.9

9.5.- MOVIMIENTO DE LOS PESTICIDAS A TRAVES DEL SUELO Y SUBSUELO.

Se ha realizado pocas investigaciones del movimiento de los pesticidas en las zonas saturadas, por el contrario en el suelo y en las aguas superficiales se han realizado numerosas investigaciones.

Como se verá más adelante en el comportamiento de los pesticidas ante diferentes rocas o materiales del suelo y subsuelo, la composición mineral de las partículas afecta a la adsorción del pesticida, en especial la presencia de arcilla (particularmente la montmorillonita) y de materia orgánica. La interacción de las moléculas orgánicas con los sólidos del suelo varía de acuerdo con la estructura química, la materia orgánica y el contenido en arcilla, el pH del suelo y en muchos casos con la concentración de pesticidas. Como ya se comentó antes, el movimiento de los pesticidas a través de la zona no saturada es frenado drásticamente por la sorción de los mismos.

Es de observar que la naturaleza del adsorbente no es el único factor determinante del grado de adsorción. La naturaleza del producto adsorbido es también importante, ya que diferentes pesticidas serán adsorbidos en diferentes grados con idénticos adsorbentes. Así, en resumen, las propiedades de los pesticidas y de los suelos determinan la movilidad de estos compuestos.

Para una misma familia de pesticidas, se ha visto que la adsorción es inversamente proporcional a la solubilidad en agua.

Existen métodos experimentales rápidos así como una base para analizar los resultados, que permite determinar cuantitativamente

la adsorción y la degradación durante el desplazamiento de los pesticidas a través del suelo. El equipo experimental utiliza columnas de suelo que son empleadas en los equipos convencionales para la cromatografía de líquidos de alta presión. Este método ha sido experimentado inicialmente con el aldicarb y sus derivados de oxidación, aunque se presenta asimismo útil para el estudio de cualquier pesticida en suelo (Zhong et al. 1986).

Por otro lado, el movimiento de los pesticidas a través del suelo y el subsuelo está condicionado por la densidad y viscosidad del vertido o lixiviado, por el tamaño de los poros (porosidad primaria) y por las fracturas (porosidad secundaria).

Se pueden distinguir dos fases fundamentales en el movimiento de los pesticidas en el suelo y el subsuelo:

- 1) de forma directa y hacia abajo (por gravedad), con un posible movimiento lateral,
- 2) por disolución de la fase anterior y subsiguiente transporte de los pesticidas disueltos por el agua subterránea.

La movilidad de los pesticidas puede evaluarse por medio de simulación con modelos. En los Estados Unidos de América se utilizan modelos como el "modelo de pesticida en la zona de raíces" y el "comportamiento estacional de los suelos", que están siendo evaluados por la EPA de Las Vegas. El estudio de evaluación consiste en realizar experimentos de laboratorio en los que columnas de lixímetros con contenidos de pesticidas equivalentes a los valores que se dan en las explotaciones agrícolas, se riegan con una cantidad constante de agua durante un periodo de tiempo (por ejemplo 30 días). Las muestras de lixiviado recogidas de las columnas y los testigos de suelo obtenidos una vez finalizado el

experimento se analizan. De la comparación entre las concentraciones observadas y las predicciones del modelo, se evalúa el grado de predicción con que el modelo se ajusta a la realidad.

Hay que resaltar la rápida movilidad de ciertos pesticidas (por ejemplo el dicamba y el 2,4-D, entre otros) frente a una movilidad intermedia (por ejemplo la de la atracina y del diazinón). Asimismo, es de resaltar la correlación entre los valores del coeficiente de adsorción del carbono orgánico (K_{co}) y la constante de movimiento de ciertos pesticidas (por ejemplo la atracina, el diazinón y el pentaclorofenol), lo cual sugiere que su movimiento a través de una columna de suelo puede predecirse a partir de los datos de adsorción. Esto último no sucede en el caso de otros pesticidas, como por ejemplo el lindano.

Como se ha visto, la velocidad de migración de los pesticidas hacia las aguas subterráneas se encuentra controlada por fenómenos de retención. Así, sucede que en algunos casos la migración de pesticidas restringe a zonas y a propiedades específicas de cada pesticida: por ejemplo, los derivados de los fenoles suelen sufrir poca retención, mientras que los PCBs suelen sufrir mayor retención, así como en zonas con arcillas se producen mayor retención.

El factor de retención (diferente al factor de retardo), definido como la relación entre la velocidad de flujo del agua subterránea y la velocidad de dispersión de los pesticidas, tiene valores diferentes (comprendidos entre 1 y 4) según el tipo de pesticida y el medio que atraviesa el agua, suelos o rocas.

Los pesticidas muestran mayor movilidad en la dirección del flujo del agua subterránea, aunque se han observado casos en que pueden extenderse de forma importante en dirección transversal a la anterior debido, bien a bombeos importantes, o bien, a una elevada anisotropía de la permeabilidad de las rocas, lo que crea otras direcciones preferenciales del flujo de las aguas subterráneas.

Igualmente, se ha visto antes que las propiedades físicas y químicas de los pesticidas influyen de forma decisiva en su transporte hacia y a través del agua subterránea. Debido a las propiedades de solubilidad y adsorción de los pesticidas éstos pueden presentarse en tres fases: disuelta en agua, adsorbida e inmisible. En un medio saturado de agua y contaminado por pesticidas, la interfase entre el líquido y la fase sólida es responsable de otros procesos físicos que influyen en la migración. En el caso de amplias fracturas y poros capilares abiertos, características tales como la tensión superficial y/o la mojabilidad pueden determinar la movilidad de los pesticidas.

Los movimientos de los pesticidas a través del suelo y el subsuelo, exigen estudios detallados para cada caso particular, en donde se contemplen las condiciones geológicas, hidrogeológicas, climáticas, del suelo, etc., así como las propiedades características de cada pesticida.

En España, el estudio de los contenidos en pesticidas organoclorados de la Vega de Granada en suelo y aguas subterráneas (abordado como tema de Tesis Doctoral por Acuña (1981)), ha arrojado valores comprendidos es 0 y 0.2 mg/l para un 77 % de las muestras, entre 0.2 y 0.4 mg/l para un 18 %, y superiores a 0.4

para un 5 %. De los pesticidas identificados (Lindano, Heptacloro, Aldrin y EDDT), los que se presentaron en mayor concentración fueron el Aldrin y el EDDT (DDE + TDE + DDT). En la figura 9.2 se reflejan los contenidos en pesticidas organoclorados, para muestras de suelo y agua en la Vega de Granada. Se observa que la concentración de pesticidas está muy por encima del límite establecido por la Reglamentación Técnico-Sanitaria de las aguas de abastecimiento, y está rozando el límite admitido para las aguas superficiales según el Real Decreto 849/1986.

9.6.- COMPORTAMIENTO DE LOS PESTICIDAS ANTE DIFERENTES ROCAS.

Como ya se ha dicho repetidas veces, la composición mineral de las partículas del suelo y del acuífero afectará de modo decisivo al efecto de adsorción del mismo. Tanto la adsorción química como la física aumentan con el contenido de arcilla, particularmente con el incremento de montmorillonita. Esto es debido a la naturaleza iónica y a la gran superficie específica de las montmorillonitas. Asimismo, es de señalar que un alto porcentaje de materia orgánica presente en los suelos o en ciertas formaciones hace aumentar la adsorción.

Además del importante papel que juegan en la adsorción y desorción de los pesticidas las arcillas y materia orgánica, también influyen sustancialmente en la descomposición de los mismos.

La adsorción de pesticidas por minerales arcillosos se encuentra afectada por la estructura molecular del pesticida, el tipo de arcillas y de sus cationes saturadores, el estado de hidratación del mineral, la composición del agua y la temperatura

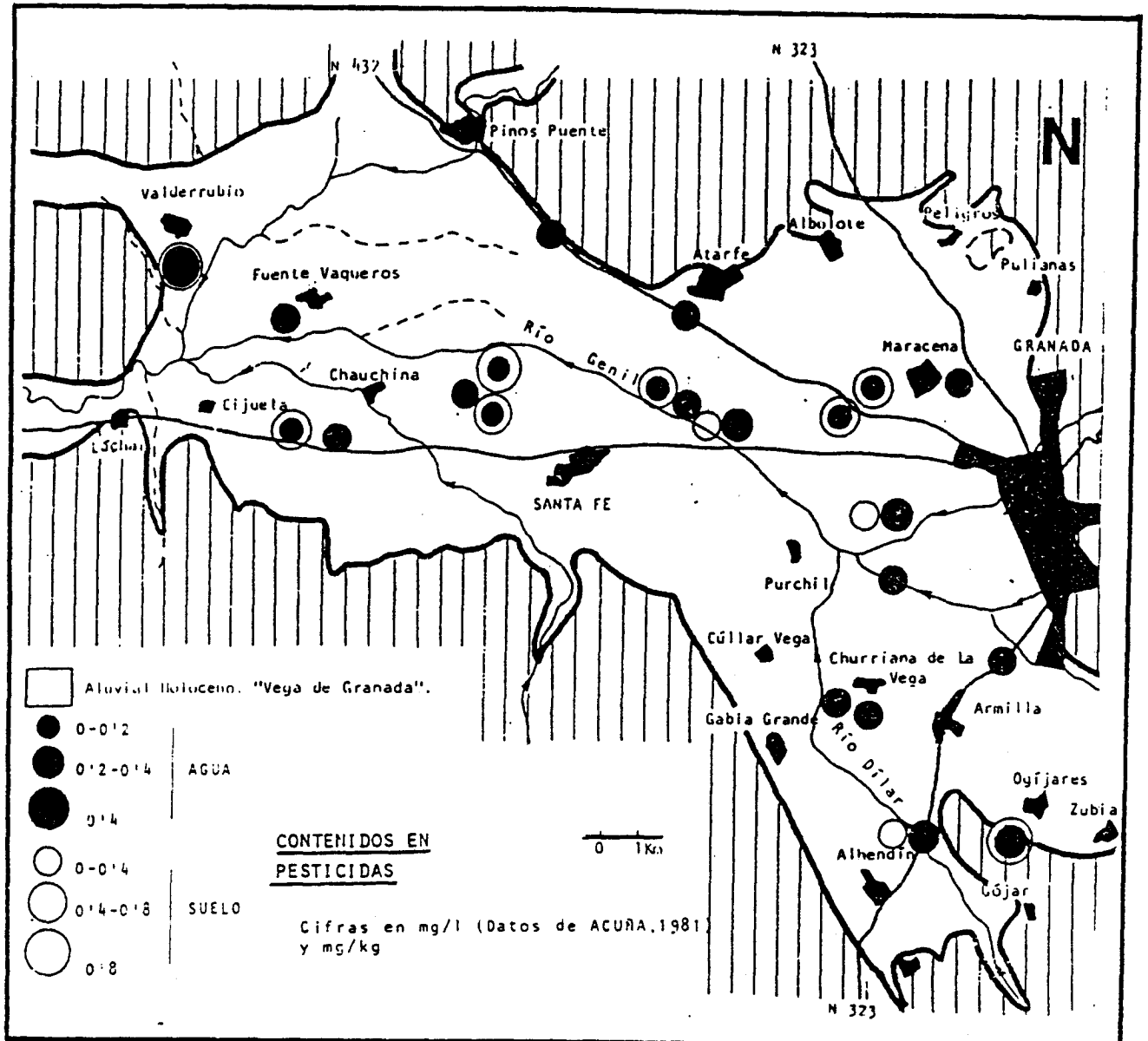


Figura 9.2 - Contenidos en pesticidas organoclorados, para muestras de suelo y agua, de La Vega de Granada (ACUÑA et al., 1981).

medioambiental.

En la tabla 9.4 se muestran algunos valores en tanto por ciento de adsorción de pesticidas organofosforados para diferentes arcillas en solución acuosa (Yaron 1978).

Tabla 9.4.

Insecticida	Concentración	Tipos de Arcilla		
	de la solución	-----		
	en equilibrio	(Adsorción en %)		
	ppm	M-Ca	C-Ca	A
Paratión	6.5	73	14	87
Metil Pirimifós	16.0	94	30	nd
Etil Pirimifós	16.0	92	75	nd

M-Ca : es la montmorillonita cálcica.

C-Ca : es la caolinita cálcica.

A : es la atapulgita.

nd : no determinado.

Por otro lado, la influencia catiónica de las arcillas queda reflejada en la figura 9.3 (Yaron 1978), donde se recoge la adsorción del paratión por la montmorillonita en solución acuosa.

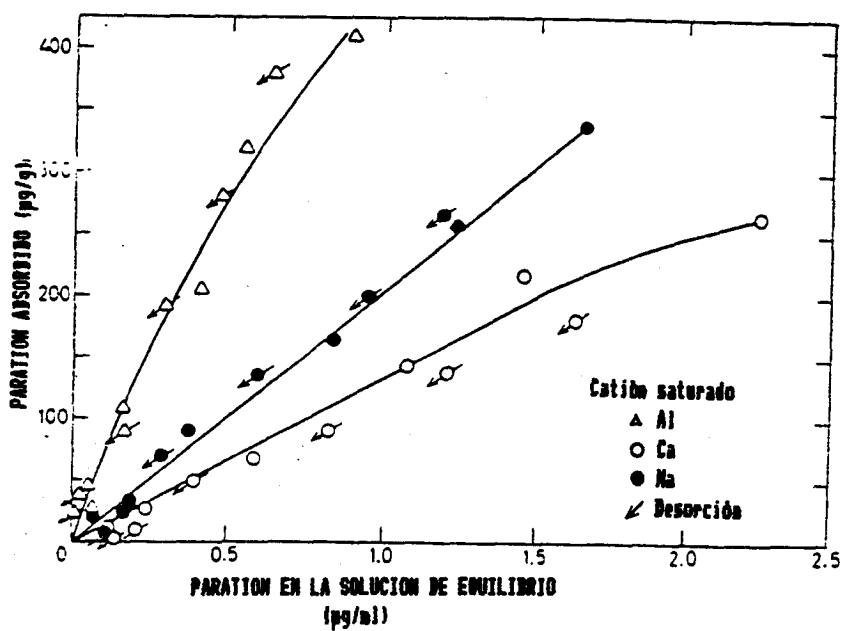


Figura 9.3

El efecto de desorción de un pesticida en la fase acuosa adsorbido superficialmente por la arcilla (también conocido como efecto liberador) no se explica por la saturación o el reemplazamiento catiónico de las arcillas (Mingelgrin et al. 1977), pero sí por las propiedades del pesticida y del tipo de arcillas. Este es un efecto muy importante de cara a la predicción del transporte de pesticidas en el suelo y subsuelo. En la figura 9.4 se muestra un ejemplo de la cinética de liberación del paratión desde la superficie de la atapulgita hasta la fase acuosa (Gerstl y Yaron 1977). En dicha figura 9.3 se muestra la relación de los valores de desorción en tanto por ciento del paratión en función de la raíz cuadrada del tiempo t en minutos. El primer tramo es una línea recta ascendente que indica que el proceso de desorción (y por tanto difusión) ocurre, hasta un tiempo en que se hace horizontal que es cuando termina el proceso de liberación.

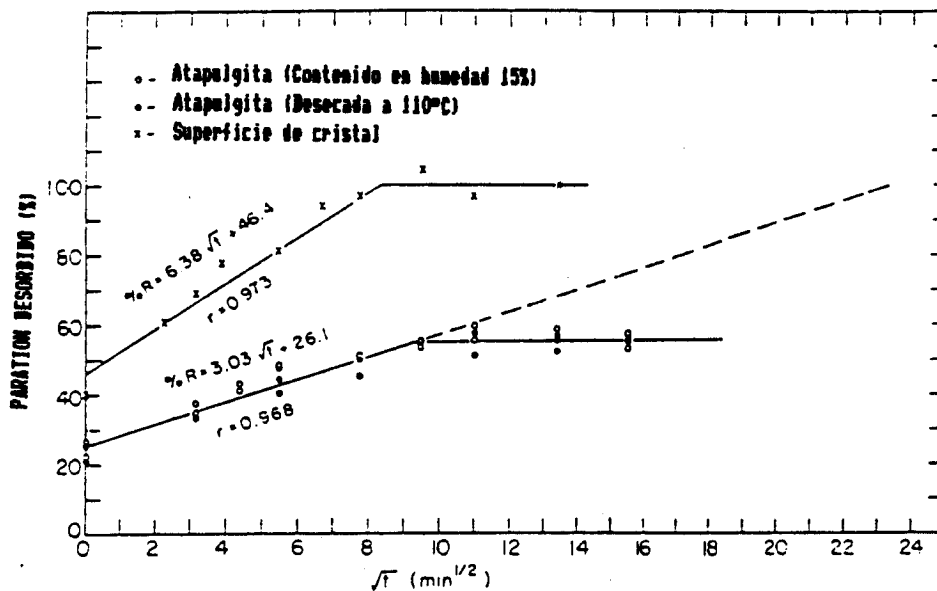


Figura 9.4.

Del mismo modo, en la tabla 9.5 se muestran los porcentajes de varios pesticidas organofosforados liberados del estado de adsorción, en un flujo continuo de agua, durante un periodo de 24 horas, en condiciones dinámicas (Mingelgrin et al 1977).

Tabla 9.5.

Arcilla	Cationes Saturadores	% liberado después de 24 h		
		Paratiòn	Diacinòn	DDVP
Montmorillonita	Na	4.3	2.1	12.0
	Ca	9.5		38.0
Caolinita	Na	6.3	22.5	95.0
	Ca	5.8	31.0	75.0

El efecto catalítico y/o el de descomposición de los pesticidas por las arcillas presenta una gran importancia de cara al comportamiento de los mismos tanto en el suelo como en el subsuelo. La figura 9.5 muestra la persistencia del paratión en una serie de medios como el agua, sobre una superficie de cristal y sobre diferentes arcillas, durante un periodo de incubación de 30 días a temperatura ambiente de laboratorio. En dicha figura se observan las curvas para la caolinita cálcica (Saltzman et al 1974), para la montmorillonita sobresecada a 40°C (Saltzman 1977), y para la atapulgita sobresecada a 40°C (Gerstl y Yaron 1978).

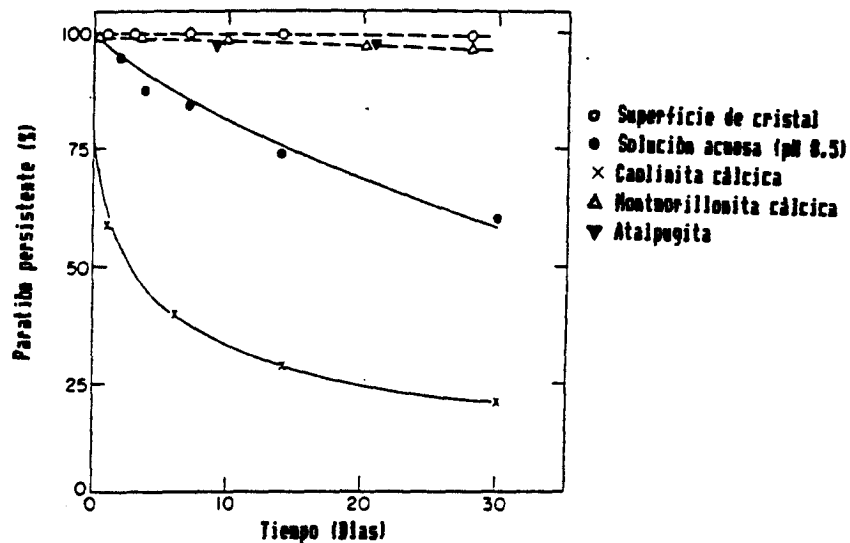


Figura 9.5.

En el caso del paratión y la caolinita, la cinética de degradación ocurre en dos fases; una primera muy rápida y otra segunda más lenta y continua, tal como se aprecia en la figura 9.6 (Saltzman et al 1974). En dicha figura el tiempo está en días, y p es la concentración del paratión en la caolinita, obsérvese que la degradación ocurre en dos fases de cinética de primer orden, que son los dos tramos de recta.

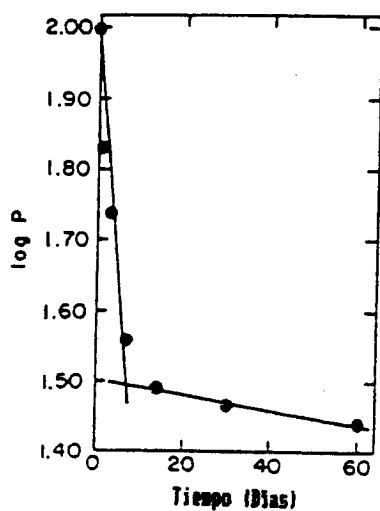


Figura 9.6.

Por otro lado se puede observar en la figura 9.7 la dependencia que existe entre la actividad catalítica de las superficies caolinitica con el contenido en humedad y los cationes presentes (Saltzman et al 1976) durante un periodo de incubación de 15 días.

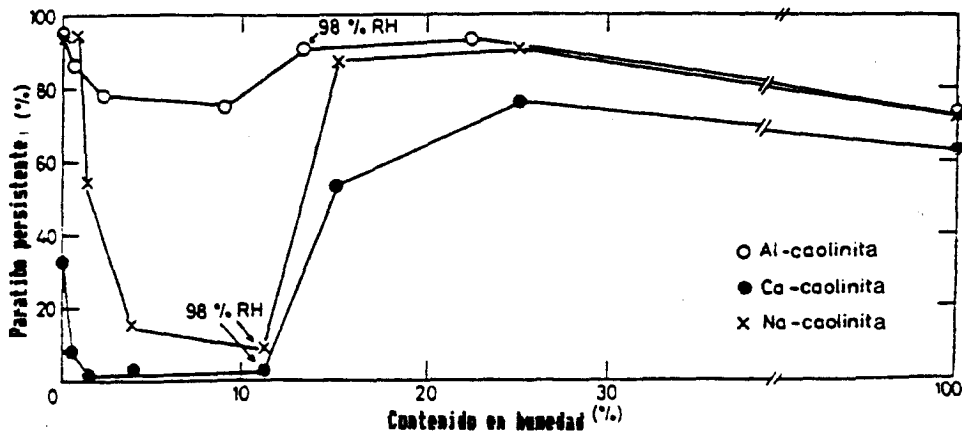


Figura 9.7.

10.- INTRODUCCION A LA MODELIZACION MATEMATICA DEL MOVIMIENTO DE LOS PESTICIDAS HACIA Y EN LAS AGUAS SUBTERRANEAS.

El transporte de pesticidas a través del suelo, zona no saturada y de la zona saturada está afectado por un gran número de procesos, como por ejemplo, los ya vistos de sorción, desorción, degradación química y biológica, volatilización, fotólisis, etc. Una evaluación realista de la posibilidad de transporte de los pesticidas, hacia y por las aguas subterráneas, debe considerar a la vez todos los procesos y factores que pueden afectar a los mecanismos de transporte.

Un programa de gestión efectivo debe incluir, no sólo un plan de control y vigilancia, sino también un programa planificado de investigación que permita aislar e identificar las causas potenciales de la contaminación por pesticidas y diseñar formas para minimizar o eliminar las fuentes de contaminación. El objetivo de este programa debe ser la búsqueda de la comprensión de los procesos y factores que afectan al transporte de pesticidas hacia y por las aguas subterráneas.

Dos de los procesos principales que afectan a la cantidad y tipo de pesticidas presentes y disponibles para la infiltración y transporte, son la retención y la degradación. Los procesos de retención no afectan a la cantidad total de pesticidas presentes en el suelo, pero pueden disminuir o aumentar la cantidad disponible para la infiltración y el transporte. Por otra parte, los procesos de degradación o transformación realmente reducen o eliminan totalmente la cantidad de pesticidas presentes y disponibles para el transporte.

La modelización del proceso de transporte de los pesticidas hasta las aguas subterráneas incluye no sólo los procesos de retención, degradación y transporte (procesos y mecanismos internos del sistema), sino también los factores que afectan a todos los procesos que son entradas externas en el sistema acuífero contaminado por pesticidas, antes de que se pueda predecir el resultado de todos estos procesos actuando simultáneamente sobre los pesticidas. Algunos de los factores principales se pueden clasificar como sigue:

1) Factores correspondientes a los pesticidas:

- * Propiedades químicas: estructura, solubilidad, volatilización.
- * Métodos de aplicación: formulación química y mezclas, tasa, modo.
- * Modos de degradación: caminos de degradación, y formulación de metabolitos.

2) Factores correspondientes al suelo:

- * Propiedades del suelo: tipo y cantidad de materia orgánica, arcillas, materiales amorfos, pH, estructura, permeabilidad.
- * Condiciones del suelo: humedad, aireación, nutrientes, actividad microbiana, heterogeneidad, profundidad de la zona saturada.
- * Forma del terreno: topografía (pendiente, accidentabilidad), drenaje.

3) Factores correspondientes a las plantas:

- * Características de las especies.
- * Estado de crecimiento.
- * Sistemas de raíces y rizosfera.

4) Factores medio ambientales:

- * Temperatura.
- * Precipitación.
- * Movimiento del aire.
- * Radiación.
- * Luminosidad.

Esta lista de los factores que influyen en el movimiento de los pesticidas hacia las aguas subterráneas no es exhaustiva pero revela las múltiples interacciones de los mismos que afectan a estos procesos.

Aunque todos los modelos intentan incluir la descripción de los procesos y factores básicos, es sabido que el grado de resolución usado para representar tales procesos determina la utilidad para aquello a lo cual se puede aplicar el modelo. Existen al menos dos criterios principales que se pueden usar para clasificar los modelos. Un criterio consiste en considerar la manera en que se construyen y explotan los modelos, por ejemplo, si son deterministas o estocásticos. Todos los modelos de pesticidas hasta la actualidad, tanto en la literatura científica como en uso, son generalmente deterministas, es decir, suponen que el sistema suelo-agua-pesticida opera de tal forma que la ocurrencia de una clase de sucesos lleva a un único resultado definido. Tales modelos sólo pueden simular la respuesta del sistema ante una clase simple de condiciones dependiendo de la exactitud exigida a la

predicción de la Naturaleza y de la variabilidad de los procesos físicos, químicos y biológicos dentro del sistema. En la formulación determinista se ignora la incertidumbre pareja a la Naturaleza misma, al muestreo y a las medidas. La alternativa es el planteamiento estocástico que considera dicha incertidumbre intrínseca a cualquier sistema natural y de medida.

El segundo criterio de clasificación de los modelos está basada en el uso para el que está diseñado. Se pueden diferenciar tres tipos básicos: control y vigilancia, administración, y protección. Los modelos de control y vigilancia se han desarrollado como herramientas para ayudar en las pruebas de hipótesis y en el descubrimiento de áreas desconocidas y de la contaminación. Estos modelos representan los procesos básicos en términos fundamentalmente mecanicistas y suponen el conocimiento más completo de los principios básicos.

Los modelos de administración son, en esencia, simplificaciones conceptuales de la naturaleza del sistema, intentando proporcionar una guía cualitativa del comportamiento de los pesticidas en función de las propiedades fundamentales del suelo y del propio pesticida. Los modelos de protección se han desarrollado para la comparación cuantitativa del comportamiento del pesticida bajo una clase muy limitada de condiciones, estando orientados fundamentalmente a la comparación relativa entre diferentes pesticidas.

Para acabar este apartado, sólo queda comentar que el modelo general de transporte es la ecuación hiperbólica de transporte, a la cual habrá que introducir los procesos y factores particulares para el caso específico de los pesticidas.

11.- MÉTODOS ALTERNATIVOS EN EL USO DE PESTICIDAS.

Es de observar que la mayoría, si no todas, de las políticas actuales de gestión de los recursos, en especial los agrícolas, tienen éxito sólo a corto plazo, que todas fracasan y conducen a una crisis a largo plazo, que todas deben sus errores a largo plazo al éxito obtenido a corto plazo en la reducción de la diversidad natural, y que algunas logran adaptarse al fracaso y otras no.

Así, por ejemplo, la eliminación de las poblaciones de gusano del abeto en el Canadá Oriental mediante insecticidas permitió a corto plazo el crecimiento exponencial de la industria del papel y, en consecuencia del empleo en las fábricas, gracias a esa protección parcial de los bosques. Pero semejante política ha hecho que el bosque y la economía resulten más vulnerables a una perturbación, la cual afectará a una superficie y alcanzará una intensidad sin precedentes.

Otro ejemplo son los programas de erradicación de la malaria en Brasil, Egipto, Grecia e Italia que constituyen una brillante concepción ingeniosa de características de aplicación militares. Pero allí donde la malaria no era marginal ni tenía bajos niveles endémicos el éxito transitorio ha conducido a una disminución de la inmunidad de las poblaciones humanas y a un incremento de la resistencia de los mosquitos vectores al DDT. De aquí que en algunos países al final de la década de los setenta se haya producido una multiplicación por treinta o cuarenta de los casos de malaria en relación a las cifras de 1969-70, lo cual pone en peligro no solamente la salud pública sino también el desarrollo socioeconómico.

Al comparar estos casos surgen dos categorías de soluciones según toleren o no el error. El empleo de insecticidas para proteger a los árboles de la defoliación o a las poblaciones humanas de la malaria, exige un nivel de vigilancia y de eficacia que no se compagina con la falibilidad del hombre y de su tecnología. En cambio, el control biológico mediante la introducción de parásitos, animales de presa y plagas, constituye un esfuerzo por trabajar de conformidad con las leyes naturales a fin de generar respuestas dinámicas al cambio que sean autorreguladoras, autovigilantes y autocorrectivas.

Si no se dispone de tecnologías alternativas es difícil cambiar de política. Como el control de los gusanos mediante el uso de insecticidas parecía tener éxito, se vinieron abajo los programas de utilización de agentes de control biológico, e incluso los que contemplaban métodos de cultivos diferentes. Hoy ya no existe alternativa eficaz a los insecticidas para los abetos del Canadá Oriental.

Los conocimientos actuales abren unas enormes posibilidades de defensa, basadas en estudios previos para un adecuado manejo de plagas. Se debe tender a una protección agrícola integrada utilizando todos los recursos humanos disponibles: evaluación de daños, obtención de plantas resistentes y de mayor productividad, utilización de variedades y prácticas de cultivos adecuadas, conocimiento de plagas, cultivo adecuado a cada lugar y época, técnicas de prevención y defensa, y eliminación de secuelas indeseables. La incidencia de las plagas va en aumento debido a varios factores, entre los que se puede destacar: monocultivo, cultivo fuera de su zona de origen, plantas de gran rendimiento muy sensibles a las plagas, intercambios internacionales de semillas y

cultivos e inadecuada utilización de pesticidas.

Los posibles métodos alternativos a los pesticidas actuales contaminantes para luchar contra las plagas pueden ser:

- * Uso de pesticidas degradables (química y biológicamente) con metabolitos o residuos inócuos.
- * Uso de pesticidas poco o nada tóxicos para especies distintas contra las que se quiere luchar.
- * Uso de pesticidas poco tóxicos y que sean fácilmente eliminables por los organismos vivos.
- * Utilización sistemática de pesticidas adsorbidos por el suelo en zonas vulnerables a la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas.
- * Evitar la aplicación de pesticidas de forma granular en zonas vulnerables a la contaminación de las aguas subterráneas, sobre todo de pesticidas persistentes ya que actúan como focos de contaminación puntuales.
- * Aplicación más generalizada de pesticidas del tipo piretroides, al ser fácilmente degradables, selectivos, y poco tóxicos. A estos pesticidas, algunos autores les han llamado de tercera o de cuarta generación. La primera generación fueron los pesticidas inorgánicos, la segunda los organoclorados, la tercera los organofosforados y la cuarta los piretroides. Otros autores no consideran la primera generación aquí enunciada, por lo que los piretroides se les llama de tercera

generación.

- * Utilización de arcillas al fumigar, de tal manera que el pesticida se deposite en el lugar seleccionado de aplicación y sea retenido por el suelo.

- * Rotación de cultivos para no favorecer el crecimiento de una plaga determinada.

- * Evitar el monocultivo en una región o localidad.

- * Desarrollo de variedades resistentes de plantas. Estas plantas una vez conseguidas representan un método seguro, barato y práctico de evitar las plagas de insectos. La utilización de plantas resistentes presenta dos inconvenientes principales: por lo común, se requieren muchos años para desarrollar una planta comercialmente aceptable, y después de su producción pueden surgir a veces nuevas especies de insectos o de agentes patógenos para los que las plantas resistentes ya no lo son.

- * Empleo de atrayentes. Los atrayentes sexuales químicos son producidos por otros miembros de su especie. Se están utilizando para atraer a los insectos hacia trampas donde pueden ser eliminados, se sabe que además luz y sonido atraen a algunos tipos de insectos.

- * Control genético. En este método se liberan insectos sexualmente estériles para que se apareen con insectos normales. La liberación de machos estériles debe realizarse de manera periódica y en cada generación sucesiva.

* Control bioambiental. Mediante la corta de tallos y la eliminación de las partes de las plantas que normalmente se dejan en el campo después de la cosecha se logra otro medio para combatir ciertos insectos dañinos. Los insectos sobreviven al invierno en los tallos y atacan a las cosechas del año siguiente, pero mediante esta práctica se ven reducidos de forma eficiente.

Algunos insectos pueden controlarse en los cultivos demorando la siembra hasta que hayan superado su fase de desarrollo más destructiva.

* Manipulación de hormonas. Esta práctica puede interrumpir el ciclo biológico de los insectos y limitar el número de supervivientes.

* Tender al control biológico de plagas, también llamado lucha biológica, que puede dividirse a fines prácticos en microbianos (virus, bacterias, hongos y protozoos), y metazoarios parásitos o depredadores de especies vectoras (nematodos, otros insectos o peces larvivoros). En general su inocuidad puede evaluarse por su grado de especificidad contra la especie a que va dirigida. En consecuencia, el segundo grupo (metazoarios) presenta escasos peligros para el hombre, pero puede convertirse en un riesgo ambiental generalizado si al mismo tiempo infestan o depredan otras especies beneficiosas. Los agentes microbianos pueden también plantear problemas ambientales, pero además son motivo de preocupación en el sentido de que existe una infestividad potencial para los mamíferos incluido el hombre.

En España, en estos momentos, se tiene un claro éxito en la lucha biológica referente al control de la mosca blanca de los agríos por un himenóptero parásito de ella, el *Cales noacki* (Dávila 1976).

Existen grandes esperanzas en las alternativas a los productos químicos, pero parece ser que, por el momento, se debe depender de los productos químicos usándolos selectiva y prudentemente para controlar las plagas.

Tanto la Industria como la Administración han de hacer todos los esfuerzos posibles para buscar un equilibrio entre la defensa de los cultivos y la defensa del consumidor y del medio ambiente, buscando al mismo tiempo, a nivel internacional, una unificación de los criterios a seguir en cuanto a homologación.

12.- MECANISMOS DE DEPURACION Y TRATAMIENTO DE LAS AGUAS CONTAMINADAS POR PESTICIDAS.

12.1.- TRATAMIENTOS DE DEPURACION.

El tratamiento clásico por floculación-decantación y filtración es ineficaz para el conjunto de los pesticidas, a excepción del DDT que se elimina parcialmente. La filtración lenta tiene un efecto limitado sobre algunos pesticidas.

El tratamiento para la eliminación de los pesticidas de las

aguas de abastecimiento se basa en las técnicas de destrucción de las moléculas y de retención física. Entre ellas cabe destacar:

* **Acción del cloro, dióxido de cloro y del permanganato potásico:** el cloro y los peróxidos no actúan sobre los insecticidas clorados. El permanganato ataca parcialmente a algunos (como el lindano). Por el contrario, hay herbicidas (los orgánicos) que se degradan fácilmente con el cloro, el dióxido de cloro y el permanganato. Estos oxidantes no son suficientemente eficaces frente al conjunto de pesticidas presentes en las aguas superficiales y subterráneas.

* **Acción del ozono :** Algunos pesticidas son poco sensibles al ozono (Dieldrin y HCH o BHC entre otros); los organoclorados, como el Aldrin, se destruyen con dosis de 1 a 3 g/m³, si su contenido corresponde al que generalmente se encuentra en las aguas de superficie.

* **Acción del carbón activo :** El verdadero procedimiento de eliminación de los pesticidas consiste en el empleo de carbón activo, tanto si se utiliza en forma de polvo, como en grano. Ni el pH ni la temperatura, parecen afectar de forma marcada al grado de eliminación.

- Con carbón activo en polvo, utilizado en una dosis máxima de 20 g/m³, se eliminan los sabores producidos por la mayoría de los pesticidas normales. Con algunos productos (DDT), se obtiene ya una buena reducción con una dosis de 5 g/m³, y en el caso del Aldrin y el Dieldrin, se obtiene una reducción del 99% con una dosis de 10 g/m³.

- Con carbón activo en grano, se llegan a reducir los pesticidas hasta un contenido de trazas.

12.2.- ACUIFEROS CONTAMINADOS POR PESTICIDAS.

Scalf et al (1969) realizaron un experimento sobre el movimiento del DDT durante la recarga en un acuífero constituido fundamentalmente por arenas finas con numerosas capas delgadas de arena cementada con carbonatos. Posteriormente realizaron un bombeo de recuperación de los contaminantes, con el que observaron que la mayor proporción del DDT introducido en el sistema subterráneo permanecía adsorbido en los materiales del acuífero.

Entre todas las soluciones técnicas para eliminar de las aguas subterráneas los pesticidas están la captación y tratamiento de las aguas subterráneas con mayor contaminación, es decir, las más próximas al foco de contaminación y con concentraciones más altas, lo que constituye la solución más económica y adecuada para depurar las aguas contaminadas y devolverlas al acuífero.

En Mercier (Quebec), Poulin et al (1985) estudiaron la zona más contaminada de un acuífero, con un volumen de 1.8 millones de metros cúbicos de agua, y una zona inmediata o de contaminación intermedia, con 5.4 millones de metros cúbicos de agua; se extrajo agua del acuífero por tres pozos verticales bombeando a 75 litros por segundo. Las aguas extraídas fueron sometidas a oxigenación y eliminación de los sólidos en suspensión, seguido de un prefiltrado y posteriormente un filtrado con carbón activo para eliminar las sustancias orgánicas. Los filtros de carbón

activo se renovaron periódicamente, y el carbón contaminado se trató en centros especiales. El bombeo continuado durante cinco años ha permitido lavar seis veces la zona más contaminada y dos veces la zona intermedia, obteniéndose buenos resultados.

En Hillsborough (Florida) un depósito de vertidos orgánicos contaminantes de las aguas subterráneas fue hidráulicamente aislado por la construcción de una barrera de bentonita de 0.6 metros de ancho y una profundidad de 6 a 9 metros, esta última condicionada por la profundidad del nivel permeable de las arenas que previamente se depositaron en la balsa de vertido. Se realizaron pozos para deprimir el nivel freático (well-point) en el interior de la balsa y fuera de ella. Se efectuaron los análisis de los contaminantes presentes en el acuífero. A la vista de la contaminación existente se diseñó un sistema de tratamiento, en donde los compuestos volátiles se separaban en una primera fase y los residuos orgánicos no volátiles se separaba por unidades con carbón activo. Se obtuvieron buenos resultados.

En otros trabajos se estudió la contaminación por pesticidas en tres acuíferos contaminados de Philadelphia (USA) con una metodología analítica que permite estudiar las variaciones temporales y espaciales de los pesticidas que los están contaminando y los diferentes métodos alternativos de depuración (Suffet et al. 1985). En uno de los acuíferos (Lansdale, en Philadelphia) se constataron en estas experiencias las variaciones de la concentración de los pesticidas a lo largo del pozo de abastecimiento, según las diferentes formaciones acuíferas, así como las variaciones estacionales o ligadas al tiempo de las concentraciones de pesticidas. A la vista de las variaciones y de los pesticidas presentes, se decidió la conveniencia de usar

un método de tratamiento que permitiera controlar las grandes variaciones existentes en la concentración de los pesticidas, habiéndose propuesto un método de aireación. En el acuífero Upper Merion (Philadelphia) se estudiaron dos posibilidades: la dilución de las aguas contaminadas con la de otras fuentes, de forma que la mezcla tuviese un contenido de contaminantes dentro de los niveles legales establecidos por la EPA, o poner fuera de servicio el abastecimiento. Sin embargo, el método final elegido como más eficaz fue el de la aireación del agua contaminada, consiguiéndose la reducción de los compuestos volátiles a niveles adecuados por medio de una torre de aireación. Este método se prefirió al del carbón activo granular, debido a la presencia de bajas concentraciones de compuestos no volátiles, a los efectos de aumento de la concentración de compuestos de alto peso molecular y a la desorción de los poco adsorbidos por el carbón activo. En el acuífero Washington (New Jersey), contaminado con trazas orgánicas (en especial de pesticidas) con variaciones temporales, se efectuaron ensayos piloto usando resinas con tiempo de contacto de 1.8 minutos, y gránulos de carbón activo con tiempo de contacto de 8.4 minutos, observándose los diferentes comportamientos de ambos materiales. Como consecuencia de los resultados de este último caso se eligió el método del carbón activo como más eficaz.

A la vista de todo lo anterior se apunta la necesidad primaria de seguir un camino analítico que permita determinar los contaminantes de pesticidas presentes, así como la cantidad de agua contaminada, conociendo también la variabilidad y la localización de la contaminación en el tiempo y el espacio. A partir de este momento se estará en condiciones de poder determinar el proceso adecuado de tratamiento para las aguas contaminadas por pes-

ticidas.

Para aguas subterráneas contaminadas por estos compuestos, se citan las siguientes alternativas:

- 1.- Bombeo y tratamiento físico (filtración física y oxigenación).
- 2.- Filtración a través de carbón activo.
- 3.- Clausura de pozos de suministro de agua potable.
- 4.- Perforaciones más profundas por debajo del nivel acuífero contaminado.
- 5.- Suplir temporalmente el abastecimiento mediante otras fuentes no contaminadas, o suministrar agua embotellada para la bebida y agua no contaminada para el ganado.

Como resumen, se viene constatando como método más utilizado y con mejores resultados el lavado del acuífero y el filtrado con carbón activo.

13.- LEGISLACION Y NORMATIVA.

13.1.- LEGISLACION ESPAÑOLA Y EUROPEA.

La legislación española que hace referencia a productos y tratamientos fitosanitarios de forma más específica es la siguiente:

* Decreto 19-9-42 (B.O.E. del 23 de Octubre) sobre fabricación y comercio de productos fitosanitarios.

* Orden del Ministerio de Agricultura de 16-12-42 (B.O.E. de 20 de Diciembre) sobre fabricación y comercio de productos fitosanitarios.

* Orden del Ministerio de Agricultura de 31-1-73 (B.O.E. de 19 de Marzo) sobre clasificación de los productos fitosanitarios por su peligrosidad para la fauna.

* Orden del Ministerio de Agricultura de 4-12-75 (B.O.E. de 24 de Diciembre) restringiendo el uso de ciertos plaguicidas de elevada persistencia.

* Orden del Ministerio de Agricultura de 9-12-75 (B.O.E. de 19 de Diciembre) reglamentando el uso de productos fitosanitarios para prevenir daños en la fauna silvestre.

* Orden de Presidencia del Gobierno de 29-9-76 (B.O.E. de 11 de Octubre) por la que se regula la fabricación, comercio y utilización de productos fitosanitarios. Esta orden está derogada por el Real Decreto 3349/1983.

- * Orden de la Presidencia del Gobierno de 20-2-79 (B.O.E. de 12 de Marzo) sobre el control de los residuos de productos fitosanitarios en, o sobre, productos vegetales.
- * Orden del Ministerio de Agricultura de 26-5-79 (B.O.E. de 8 de Junio) sobre utilización de productos fitosanitarios.
- * Resolución del Servicio de Defensa contra Plagas e Inspección Fitopatológica del Ministerio de Agricultura de 19-11-79 (B.O.E. de 29 de Noviembre) sobre prohibición del uso del metil-paratión en cultivos cítricos.
- * Resolución de la Dirección General de Producción Agraria del Ministerio de Agricultura de 29-3-82 (B.O.E. de 15 de Abril) normalizando el Libro Oficial de movimiento de productos fitosanitarios peligrosos.
- * REAL DECRETO 1423/1982 de Presidencia de Gobierno de 18 de Junio de 1982 (B.O.E. de 29 de Junio) por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el Abastecimiento y Control de Calidad de las Aguas Potables de Consumo Público. En especial, respecto al objeto del presente proyecto, en este Real Decreto se consideran como "Componentes Tóxicos": Arsénico (hasta 50 microgramos por litro de agua), Cadmio (hasta 5 microgramos por litro de agua), Cianuros (hasta 50 microgramos por litro de agua), Cromo (hasta cincuenta microgramos de Cr hexavalente por litro de agua), Mercurio (hasta 1 microgramo por litro de agua), Plomo (hasta 50 microgramos por litro de agua), PLAGUICIDAS Y PRODUCTOS SIMILARES : por compuesto individual (hasta una décima de microgramo por litro de agua), y en conjuntos (hasta 5 décimas de

microgramo por litro de agua). Se considera como PLAGUICIDAS O SIMILARES los productos insecticidas organoclorados persistentes, los insecticidas organo fosforados, los carbamatos, los herbicidas, los fungicidas, los PCB y los PCT (Bi y trifenilos policlorados).

* Real Decreto 3349/1983 de 29-11-83 (B.O.E. de 24 de Enero de 1984) por el que se aprueba la reglamentación técnico-sanitaria de plaguicidas. Deroga la Orden de Presidencia de Gobierno de 29-9-76 (B.O.E. de 11 de Octubre). Es de anotar que en el Artículo 6, subapartado 6.1.1. se somete implícitamente a la normativa vigente sobre industrias molestas, insalubres, nocivas y peligrosas y sobre la protección del medio ambiente. En dicho reglamento no se hace mención a las aguas subterráneas y su posible contaminación.

* Orden del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de 28-2-86 (B.O.E. de 1 de Marzo) relativa a la prohibición de la comercialización y utilización de productos fitosanitarios que contienen ciertas sustancias activas, en aplicación de las Directivas 79/117/CEE del Consejo y 83/131/CEE y 85/298/CEE de la Comisión de las Comunidades Europeas. En los anexos se presentan dichas Directivas.

* REAL DECRETO 849/1986 de 11-4-86 del Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo (B.O.E. de 30 de Abril), por el que se aprueba el reglamento del dominio público hidráulico que desarrolla los títulos Preliminar, I, IV, V, VI y VII de la Ley de Aguas 29/1985 de 2-8-85 (B.O.E. de 8 de agosto). Respecto al objeto del presente proyecto, en el Anexo al Título IV, se presentan las Tablas de los parámetros (variables de

calidad del agua) característicos que se deben considerar como mínimo en la estima del tratamiento del vertido. En dichas tablas figuran los siguientes valores para los PESTICIDAS: 0.05 mg/l para las Tablas 1, 2 y 3; si se tratase de pesticidas fosforados puede admitirse un máximo de 0.1 mg/l.

* Real Decreto 339/1987 del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de 6-3-87 (B.O.E. del 24 de Marzo) relativo al control fitosanitario de vegetales y productos vegetales en régimen de comercio exterior. Este Real Decreto adecua la reglamentación fitosanitaria Española a la normativa de la CEE (Directiva del Consejo 77/93/CEE de 21 de Diciembre de 1976).

* Orden Ministerial del Ministerio de Relaciones con las Cortes y de la Secretaría del Gobierno de 11-3-87 (B.O.E. de 21 de Marzo) del Ministerio de Sanidad y Consumo y del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, por la que se fijan los límites máximos de residuos de plaguicidas en productos vegetales. En los anexos se presenta dicha Orden, en la que aparece una tabla muy completa de los pesticidas, especificando su fórmula y el contenido máximo admitido en productos vegetales en mg/kg (p.p.m.).

* Orden del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de 12-3-87 (B.O.E. de 25 de Marzo) por el que se establecen las normas fitosanitarias relativas a la importación, exportación y tránsito de vegetales y productos vegetales en aplicación de la Directiva 77/93/CEE y sus modificaciones.

* La DIRECTIVA DEL CONSEJO DE EUROPA 75/440/CEE DE 16 DE JUNIO DE 1975, da las características de las aguas superficiales destinadas al consumo humano. Para los PESTICIDAS TOTALES (PARATION, HCH, DIELDRIN) establece para: 1) aguas que sólo precisan un tratamiento físico simple y desinfección, o sea, una filtración rápida y desinfección (Categoría A₁) un nivel "imperativo" de 0.001 mg/l; 2) aguas que precisan un tratamiento físico normal y un tratamiento químico seguido de una desinfección, o sea, que pueden sufrir una precloración, coagulación, floculación, decantación, filtración y cloración final (Categoría A₂) un nivel "imperativo" de 0.0025 mg/l; 3) aguas que necesitan ser tratadas de forma completa, con un tratamiento físico y químico intenso, seguido de un tratamiento de afinado prolongado y desinfección, o sea, cloración al punto de ruptura, coagulación, floculación, decantación, filtración, filtración con carbón activo, ozonización y cloración final (Categoría A₃) nivel "imperativo" de 0.005 mg/l.

Con motivo del Año Europeo 1984 del Medio Ambiente la Comisión Europea emprendió una serie de medidas para obligar a los Estados Miembros a aplicar la Ley Comunitaria sobre la Calidad del Agua. En la práctica se trata de integrar en las legislaciones nacionales las diferentes Directivas votadas a nivel Europeo, destacando entre ellas:

- 1) Directiva 80/68/CEE de protección de las Aguas Subterráneas contra la contaminación.
- 2) Directiva 80/778/CEE referida a la calidad del agua potable destinada al consumo humano.
- 3) Directiva 84/156/CEE referente al vertido de mercurio en el agua.

Para finalizar este subapartado hay que señalar que existe un Registro Oficial de Productos y Material Fitosanitario en la Subdirección General de Sanidad Vegetal de la Dirección General de Producción Agraria del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, estando obligadas las compañías fabricantes de pesticidas a registrar sus productos.

13.2.- LEGISLACION AMERICANA Y RECOMENDACIONES DE ORGANISMOS INTERNACIONALES.

De la legislación norteamericana y de los Organismos Internacionales sólo se presentará una pequeñísima parte con la pretensión de captar el espíritu de dicha legislación y recomendaciones.

En EEUU el Departamento de Protección del Medio Ambiente EPA a través del programa TS-769C de la Oficina de Pesticidas (Washington, D.C. 20460), considera la posibilidad de que los pesticidas alcancen el agua subterránea de los acuíferos, con lo que establece un proceso de registro y control de dichos pesticidas en las aguas subterráneas.

En EEUU el Departamento de Protección del Medio Ambiente de algunos estados sugiere perímetros de protección de pozos de abastecimiento en relación con el uso de pesticidas.

La FAO estableció un Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas (FAO 1986, Roma). Los objetivos de este Código son enunciar las responsabilidades y establecer normas de conducta de carácter voluntario para todas las

entidades públicas y privadas que intervienen o influyen en la distribución y utilización de plaguicidas, particularmente en los casos en que no existe una legislación nacional para regular los pesticidas o cuando la que existe no es adecuada, es decir, para los países del tercer mundo.

En la tabla 13.1 se muestran los valores de los principales pesticidas como objetivos de calidad admisibles en las aguas superficiales según la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 1971, la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los EEUU (EPA) en 1975-76, la AWWA (American Water Works Association) en 1968, U.S.P.H.S. (United States Public Health Service) en 1962, el Estado de California en los EEUU en 1972, en la U.R.S.S. en 1973, y la CEE. Es de anotar que la nota (23) de dicha tabla 13.1 significa que se están considerando las regulaciones o reglamentaciones.

	O.M.S. (1971)			E.P.A. 1975-76 N.M.C.		AWWA 1968	U.S.P.H.S. 1962		California 1972 como limite	RUSIA GOST 2874 1973	C.E.E.
	Mayor descable	Máximo permisible	Límite superior	Primario	Secundario		Recomen- dado	Preceptivo			
Extracto de alcohol						0,10			3,0		
Extracto de cloroformo						0,04	0,2		0,7		0,1
Accites minerales	0,01	0,30									
Agentes espumantes	0,2	1,0			0,5	0,2	0,5		0,5		0,200
Aldrín				(23)					0,017		
Clordano				(23)					0,003		
DDT				(23)					0,042		
Dieldrín				(23)					0,017		
Endrín				0,0002					0,001		
Fenoles	0,001	0,002					0,001				0,0005
Heptacloro				(23)					0,018		
Heptacloro epoxi				(23)					0,018		
Herbicida total									0,1		
Hidrocarburos											0,010
Lindano				0,004					0,056		
Metoxicloro				0,1					1,0		
Organofosforados y carbamatos									0,1		
Poliacrilamida										2	
Toxafeno				0,005					0,005		
2, 4-D				0,01							
2, 4, 5-TP				0,01							
Partículas Alfa (24)	3	10		15							
Partículas Beta (24)	30	100						1,000	1,000		
Radio 226 (24)	3			5 (26)		100		3	3		
Estroncio 90 (24)	30			8				10	10		
Hidrocarburos											

Tabla 13.1

14.- CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.

Del estudio de la influencia de los pesticidas en la calidad de las aguas subterráneas se pueden extraer las siguientes conclusiones:

* Hasta hace poco tiempo las aguas subterráneas apenas estaban contaminadas por pesticidas o se desconocía este hecho, y se las suponía ideales para el abastecimiento a poblaciones, entre otras cosas por creerse que eran inmunes a la contaminación de estos tóxicos. Actualmente se han detectado acuíferos gravemente contaminados por diversos pesticidas que han originado daños a las personas y al ganado. De aquí la necesidad de que el estudio de la influencia de los pesticidas usados en agricultura sobre los acuíferos subyacentes y cercanos sea emprendido lo antes posible. Se tiene la referencia bibliográfica de que la EPA en los EEUU inició un inventario de los pesticidas presentes en los acuíferos y encontró la existencia de casi dos centenares de pesticidas que contaminaban las aguas subterráneas.

* El número de pesticidas existente es elevadísimo, pudiéndose agrupar en una decena de grupos según sus características químicas. Se observa en su evolución histórica que nuevos grupos han ido desplazando a otros anteriores por problemas graves de contaminación ambiental y de peligro para la salud del hombre así como la resistencia adquirida por las plagas contra las que luchan. Así por ejemplo, los organofosforados sustituyen a los organoclorados, los carbamatos a los organofosforados, los piretroides a los carbamatos, y posiblemente en el futuro otros métodos alternativos deberán

sustituir en bastantes casos a los actuales productos químicos contaminantes. De todas formas los pesticidas actualmente son el "tóxico necesario", no existiendo aún métodos alternativos totalmente eficaces para luchar contra las plagas.

* Los pesticidas deben emplearse en forma cada vez más selectiva, adoptando el concepto de gestión integrada contra las plagas. Las desventajas ambientales de los pesticidas existentes tienen que equilibrarse cuidadosamente frente a los beneficios que se obtienen de su aplicación.

* Las acciones y efectos perjudiciales de los pesticidas causan graves trastornos al medio ambiente y a la salud del hombre, por lo que el aparato legislativo ha prohibido ciertos pesticidas y obliga a realizar estudios detallados sobre la influencia de los productos nuevos y de los ya existentes en el mercado, respecto a su impacto sobre el medio ambiente y sobre la salud del hombre y del ganado. En muchas ocasiones los productos de degradación de los pesticidas son más tóxicos y persistentes que el mismo pesticida del que proceden. Además, deben evitarse pesticidas que contengan, aparte del componente activo, otros compuestos altamente tóxicos y persistentes como aditivos.

* Los análisis químicos necesarios para detectar y cuantificar los pesticidas en las aguas subterráneas necesitan técnicas modernas y sofisticadas imbricadas unas en las otras, resultando en muchas ocasiones bastante difícil reconocer el tipo de pesticida presente. Se precisan, en general, técnicas combinadas de cromatografía y espectrometría de masas.

* Los procesos y mecanismos implicados en el comportamiento y movimiento de los pesticidas en el suelo y subsuelo son muy complejos y variados, necesitándose estudios particulares y locales detallados de las zonas de interés. En general, los procesos y mecanismos de los pesticidas en el suelo y el subsuelo van a depender marcadamente de la cantidad y tipo de arcillas presentes, así como de la materia orgánica y de la actividad microbiana y biológica en general.

* La depuración y tratamiento de aguas contaminadas por pesticidas se puede realizar, en general y dependiendo del tipo de pesticida, mediante la degradación del compuesto a metabolitos no tóxicos (por ejemplo mediante la oxidación) o siendo adsorbido por carbón activo. En ciertos casos de pesticidas volátiles se puede proceder a su eliminación de las aguas mediante la volatilización del mismo. Respecto a las aguas subterráneas, según la literatura consultada, se procede al lavado del acuífero (extracción del agua, tratamiento e inyección en el acuífero del agua tratada). A este respecto sólo queda por sugerir que es interesante económica y ecológicamente luchar contra la contaminación de las aguas subterráneas por pesticidas mediante el control específico de los centros de producción, almacenamiento y aplicación.

* A nivel legislativo en España, a las Empresas fabricantes de productos fitosanitarios se les exige que realicen estudios de contaminación de las aguas superficiales, pero no de las aguas subterráneas. Por otro lado, se sugiere que se preste especial atención a los pesticidas cuyo uso se prohíbe en el país de origen. Se sugiere, además, introducir en los perímetros de protección de puntos de agua de abastecimiento la

posible contaminación por pesticidas.

Como consecuencia de todo lo anterior, se sugiere que las líneas de actuación e investigación futuras a seguir sean:

1) Obtener una metodología aplicable a España para un mejor conocimiento sobre la contaminación de las aguas subterráneas por pesticidas, a escala regional.

2) Realizar un estudio que permita evaluar la vulnerabilidad de los acuíferos españoles ante la contaminación por pesticidas, para lo cual se precisa diseñar un sistema de evaluación de la vulnerabilidad de los acuíferos a la contaminación por pesticidas.

3) Definir y modelizar los procesos y mecanismos aplicables al caso español, realizando además un estudio de los modelos y parámetros aplicables al movimiento y transporte de los pesticidas hacia y en las aguas subterráneas.

4) Paralelamente habría que establecer una metodología de muestreo y análisis químicos de los pesticidas en los suelos, el subsuelo y las aguas subterráneas, lo suficientemente clara como para permitir redactar un plan estratégico de vigilancia y control de la contaminación de las aguas subterráneas por pesticidas.

5) Para finalizar, se debería proceder a seleccionar una zona piloto en la que se estudien de manera detallada los procesos, mecanismos y pesticidas utilizados de cara a diseñar un muestreo

y análisis químicos que permitan controlar y vigilar la contaminación de las aguas subterráneas por pesticidas en la zona piloto.

Con posterioridad, se podría proceder a evaluar la influencia de los pesticidas en la calidad de las aguas subterráneas en la zona piloto seleccionada. Para ello se consideran los siguientes puntos: Evaluación del consumo (tipo y cantidad) de pesticidas utilizados, estudio hidrogeológico e hidrológico muy detallado de la zona, diseño y realización del muestreo y de los análisis químicos de las aguas subterráneas, del suelo y del subsuelo, haciendo especial hincapié en las aguas de abastecimiento, estudio muy detallado de los procesos y mecanismos de los pesticidas usados en la zona piloto, estudio del comportamiento del suelo y de las rocas del acuífero frente a los pesticidas usados, evaluación de la contaminación por pesticidas en las aguas subterráneas, establecimiento de la estrategia de seguimiento (vigilancia y supervisión) de los pesticidas en la calidad de las aguas subterráneas, y estudio previo de los modelos matemáticos de los procesos y mecanismos y sus parámetros.

En la zona piloto, una vez establecida una red de vigilancia y control, y una vez se disponga de suficientes datos, se aplicarán modelos matemáticos y estadísticos que permitan evaluar la importancia del impacto ambiental de los pesticidas en las aguas subterráneas, es decir, modelizar el movimiento de los pesticidas hacia y en el acuífero, de tal manera que los modelos permitan predecir su presencia, movimiento e impacto, sirviendo de herramienta para la toma de decisiones.

El estudio de la zona piloto debe permitir establecer las líneas generales de control de la contaminación por pesticidas en las aguas subterráneas de los acuíferos españoles. Es decir, se empezaría por la zona piloto y se extendería sucesivamente al resto de los acuíferos con peligros de contaminación por pesticidas que surgieran del estudio regional de vulnerabilidad de los acuíferos a este tipo de contaminación, y utilizando la información y conocimiento obtenido en la zona piloto.

15.- BIBLIOGRAFIABIBLIOGRAFIA GENERAL.

- * APARICIO, F., DAVILA, M. (1987).
Manual de productos fitosanitarios.
Subdirección General de Sanidad Vegetal. Dirección General de la Producción Agraria. Madrid, 107 pág.

- * BIBLIOTECA SALVAT DE GRANDES TEMAS. (1973).
La Contaminación.
Salvat Editores. Barcelona, 144 pág.

- * BIBLIOTECA SALVAT DE GRANDES TEMAS. (1973).
Nuevos productos químicos.
Salvat Editores. Barcelona, 144 pág.

- * CATALAN LAFUENTE, J., MARTINEZ MERINO, M., CABO, J. (1975).
Contaminación: Mito o realidad.
Editora Nacional. Madrid, 174 pág.

- * CONSEJO DE EUROPA. (1984).
Pesticidas.
Consejo de Europa, Sexta Edición, Estrasburgo, 126 pág.

- * DIRECCION GENERAL DEL MEDIO AMBIENTE. MOPU. (1982).
Los residuos tóxicos y peligrosos.
Dirección General del Medio Ambiente. MOPU. Madrid. 398 pág.

- * INTERNATIONAL ASSOCIATION OF HYDROGEOLOGISTS. (1987).
Proceedings: Symposium on Ground-Water Protection Areas.
Novinar Publishing House. Memoires Vol. XIX. Part. 1 y 2.
Praga, 616 y 526 pág.
- * PORRAS MARTIN, J., NIETO, P., CALVIN VELASCO, J. (1979).
Aguas subterráneas. Contaminación Urbana, Industrial y Agrícola.
Cuadernos del CIFCA. Madrid, 80 pág.
- * VRBA, J., ROMIJN, E. (1986).
Impact of Agricultural Activities on Ground Water.
Castany G., Groba E., Romijn E. International Association of
Hydrogeologists. Hanover: Heise. Vol. 5, 332 pág.

TIPOS Y ACCIONES DE PESTICIDAS.

- * APARICIO, F., DAVILA ZURITA, M.M. (1987).
Manual de productos fitosanitarios.
Secretaría General Técnica. Ministerio de Agricultura, Pesca y
Alimentación. Madrid. 107 pág.
- * BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO ESPAÑOL.
El año y las referencias se especifican en el texto.
- * DAVILA ZURITA, M.M. (1985)
Estudio del mercado de productos fitosanitarios.
Tesina para la obtención del título de Licenciado en Ciencias
Empresariales. No publicado. 100 pág.

- * DIRECCION GENERAL DEL MEDIO AMBIENTE. MOPU. (1982).
Los residuos tóxicos y peligrosos.
Dirección General del Medio Ambiente. MOPU. Madrid. 398 pág.
- * LIÑAN Y VICENTE C. (1981).
Farmacología Vegetal. Compendium de las materias activas más interesantes en fitopatología. Su toxicología y empleo.
Escuela Superior de Ingenieros Agrónomos de Madrid. 530 pág.
- * LIÑAN Y VICENTE C. (1985).
Vademecum de productos fitosanitarios.
Liñan y Vicente C. Madrid. 298 pág.
- * SOCIEDAD PETROLIFERA ESPAÑOLA SHELL, S.A. (1982).
Piretroides Shell.
Sociedad Española Petrolífera Shell, S.A. Madrid. 15 pág.
- * WAITE, T. (1984).
Principles of water quality.
Academic Press, INC. Londres. 289 pág.

EFFECTOS DE LOS PESTICIDAS.

- * ASOCIACION ESPAÑOLA DE ABASTECIMIENTOS DE AGUA Y SANEAMIENTO.
COMISION DE CALIDAD, TRATAMIENTO Y DEPURACION DE AGUAS. (1982).
Reglamentación técnico-sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público, 46 pág.

- * COUNCIL FOR AGRICULTURAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. (1987).
Health issues related to chemicals in the environment: A scientific perspective.
Council for Agricultural Science and Technology, Iowa, 25 pàg.
- * GOODMAN, A., GOODMAN, L., RALL, T., MURAD, F. (1985).
Las Bases Farmacològicas de la Terapèutica.
Ed. Panamericana. Buenos Aires. 1725 pàg.
- * KOOL, H.J., VAN KREIJL, C.F., ZOETEMEN, B.C.J. (1982).
Toxicology assessment of organic compounds in drinking water.
En Board on Toxicology and Environmental Health Hazards, editado por Robert G. Tardiff, National Academy of Sciences.
Washington DC. Vol. 12, Issue 4, pp. 307-357.
- * KREISS, K. (1985).
Studies on Populations Exposed to Polychlorinated Biphenyls.
Environmental Health Perspectives. vol 60. 193-199 pp.
- * MARGALEF, R. (1980).
Ecologia.
Ediciones Omega S.A. Barcelona, 951 pàg.
- * MASON, C.F. (1984).
Biologia de la contaminaci3n del agua dulce.
Editorial Alhambra. Madrid, 289 pàg.

* MAURE RUBIO, B. (1982).

Repercusiones ambientales de los bifenilos policlorados (PCB o BPC).

Boletín Informativo del Medio Ambiente. CIMA, MOPU, Dirección General del Medio Ambiente, Madrid, Núm. 23, pp. 28-39.

* MONSANTO EUROPEA S.A.

La securité des phytosanitaires: Une science à part entière.

Monsanto Europea S.A. Bruselas, 24 pàg.

* PROGRAMA DE LAS NACIONES UNIDAS PARA EL MEDIO AMBIENTE (PNUMA).
(1982).

Lista de sustancias y procesos quimicos peligrosos.

Boletín Informativo del Medio Ambiente. CIMA. MOPU. Dirección General del Medio Ambiente. Madrid. Núm. 24, pp. 93-110.

* REGGIANI, G., BRUPPACHER, R. (1985)

Symptoms, Signs and Findings in Humans Exposed to PCBs and They Derivatives.

Environmental Health Perspectives. vol 60. 224-232 pp.

* ROGAN, W., GLADEN, B., WILCOX, A. (1985).

Potential Reproductive and Postnatal Morbidity from exposure to PCBs: Epidemiologic Considerations.

Environmental Health Perspectives. Vol. 60, 233-239 pp.

* STOCKER, S., SEAGER, S. (1981).

Química Ambiental: Contaminación del Aire y del Agua.

Editorial Blume. Madrid. 320 pàg.

* WILLIAMS, C. (1967).

La tercera generación de plaguicidas.

Selecciones de Scientific American. Editorial Blume. Primera reimpresión 1979. Madrid, pp. 276-281.

DOSIS.

* BALUJA, G. et al (1973)

Investigaciones pesqueras, Barcelona, Diciembre 1973, pp. 593-620.

* BARBERA GALLOSO, C. (1974)

Vías de acceso y sectores del medio ambiente más susceptibles de contaminación. El equilibrio biológico.

Segundas Jornadas sobre los Pesticidas y el Medio Ambiente, Centro de Estudios del Medio Ambiente, La Manga del Mar Menor (Murcia), 18 pág.

* CABEZUELO PEREZ P., RIVAS CASTILLO N., SALINAS DE LA PUENTE J.M., (1986).

Diccionario de Herbicidas.

Dirección General de Agricultura, Ganadería y Montes.

Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca. 478 pág.

* COSCOLLA RAMON R. (1984).

Residuos de Productos Fitosanitarios.

Generalitat Valenciana. Servicio de Protección de los Vegetales. Dirección General de Producción Agraria. Valencia.

76 pág.

- * DIRECCION GENERAL DEL MEDIO AMBIENTE. MOPU. (1982).
Los residuos tóxicos y peligrosos.
Dirección General del Medio Ambiente. MOPU. Madrid. 398 pág.
- * EDWARDS, C.A. (1973)
Environmental pollution by pesticides.
Plenum Press, New York.
- * EDWARDS, C.A. (1973bis)
The persistent pesticides in the environment
Segunda edición, CRC Press Inc.
- * LIÑAN Y VICENTE, C. (1981).
Farmacología Vegetal. Compendium de las materias activas más
interesantes en fitopatología. Su toxicología y empleo.
Escuela Superior de Ingenieros Agrónomos de Madrid. 530 pág.
- * LIÑAN Y VICENTE, C. (1985).
Vademecum de productos fitosanitarios.
Liñan y Vicente C. Madrid. 298 pág.
- * MATSUMURA, F. et al. (1972)
Environmental toxicology of pesticides.
Academic Press, New York.
- * NELLOR M., BAIRD R. Y SMYTH J. (1985).
Health Effects of Indidirect Potable Water Reuse.
Journal Awwa. 88-96 pp.

* SITTIG. (1977).

Pesticides Process Encyclopedia.

Noyes Data Corporation. U.S.A. 524 pàg.

ANALISIS QUIMICOS.

* BALUJA, G., DABRIO, M. et al. (1969)

Contaminación del Medio por Plaguicidas Organoclorados. I.-
Métodos de Determinación Residual de Insecticidas y Metabolitos
en una muestra controlada.

Agroquímica y Tecnología de Alimentos, Vol. 9 (1), pp 137-144.

* BALUJA, G. (1969)

Métodos para la Extracción y Purificación de Residuos de Pla-
guicidas y Metabolitos para la determinación múltiple por Cro-
matografía Gas-Líquido. B. Plaguicidas ionizables. C. Interfe-
rencias. D. Purificación de Disolventes.

Agroquímica y Tecnología de Alimentos, Vol. 9(4), pp 536-545.

* BRUNET, R.M. (1985)

Nueva Técnica para la Determinación de Aniones y Cationes a ni-
vel de trazas.

Química e Industria, Vol. 31(4), pp 185-188.

* BRUNET, R.M. (1987)

Algunas aplicaciones de la Cromatografía Iónica en la Indus-
tria.

Química e Industria, Vol. 78, pp 577-581.

- * CARRASCO, J.M., y PLANTA, M. (1985)
Contaminación de la Albufera de Valencia por Plaguicidas utilizados en el cultivo del arroz.
Agroquímica y Tecnología de Alimentos, Vol. 25(1), pp 144-147.
- * DE LA FUENTE, M.P., LLAMAS, J.F. (1986)
Método de Determinación de Pesticidas Organoclorados en Agua.
Boletín Geológico y Minero, T. XCVII.I, pp 77-87
- * DEL MORAL, R. (1981)
Determinación del Insecticida Oxamilo por Cromatografía Gas-Líquido.
Agroquímica y Tecnología de Alimentos, Vol. 21(2), pp 281-284.
- * EWING, G.W.
Métodos Instrumentales de Análisis Químicos.
Editorial McGrawHill, 592 pp.
- * GARCIA REGUEIRO, J.A., y MONFORT, J.M. (1987)
Determinación de Plaguicidas organoclorados mediante Cromatografía de Gases en Columna Capilar.
Agroquímica y Tecnología de Alimentos, Vol. 27(3), pp. 398-404.
- * MERCK-LUENGO, J.G. (1974)
Química Analítica para el Control de la Contaminación por Plaguicidas.
Segundas Jornadas sobre los Plaguicidas y el Medio Ambiente, Centro de Estudios del Medio Ambiente, La Manga del Mar Menor (Murcia), 72 pág.

* OUTEIRAL VIANA, F.A. (1980)

La medición de la contaminación atmosférica en la fabricación de pesticidas.

Revista Técnica, Investigación y Tratamiento del Medio Ambiente, ASITEMA, Vol. II, núm. 4, Madrid Octubre-Diciembre 1980, pp 62-67.

* Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey (1979).

Methods for Determination of Inorganic Substances in Water and Fluvial Sediments.

Book 5. Laboratory Analysis. Editado por M.W. Skougstad, M.J. Fishman, L.C. Friedman, D.E. Erdmann, S.S. Duncan.

* Water and Water Pollution Handbook (1973)

Marcel Dekker, Inc, New York. Editado por L.L. Ciaccio.

Vol. 4. pp 1315-1945.

DEGRADACION.

* CABEZUELO P., RIVAS N., SALINAS DE LA PUENTE J.M. (1986)

Diccionario de Herbicidas. Dirección General de Agricultura, Ganadería y Montes.

Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca. 478 pág.

* CHENG H.H., KOSKINEN W.C. (1986)

Processes and Factors Affecting Transport of Pesticides to Ground Water.

"Evaluation of pesticides in ground water" ACS Symposium Series 315, Washington DC, pp 2-13.

* CREMLYN R. (1982)

Plaguicidas modernos y su acción bioquímica.
Editorial Limusa. 356 pp.

* JONES R.L. (1986)

Field, Laboratory, and Modeling Studies on the Degradation and
Transport of Aldicarb Residues in Soil and Ground Water.
"Evaluation of pesticides in ground water" ACS Symposium Series
315, Washington DC, pp 197-217.

* KIM K.N. et al. (1986)

Two Ground Water Contamination Problems. Case Studies.
"Evaluation of pesticides in ground water" ACS Symposium Series
315, Washington DC, pp 530-539.

* KUHR R.J., DAVIS A.C., TASCHENBERG E.F. (1972)

DDT Residues in a Vineryad Soil after 24 Years of Exposure.
Bull. Environ. Contam. Toxicol., núm 8, pp. 329-338.

* LEWIS D.L., HOLM W.H., HODSON R.E. (1984)

Environ. Toxicol. Chem. 1984, núm. 3, pp 563-574.

* LIÑAN C., (1981)

Farmacología Vegetal. Compendium de las materias activas más
interesantes en fitopatología. Su toxicología y empleo.
Escuela Superior de Ingenieros Agrónomos de Madrid. 530 pág.

* LIÑAN C., (1985)

VADEMECUM de productos fitosanitarios y nutricionales.
Liñan C., Madrid, 298 pág.

- * LOPEZ-AVILA V., HIRATA P., KRASKA S., et al. (1986)
Movement of selected Pesticides and Herbicides through Columns
of Sandy Loam.
"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Se-
ries 315, Washington DC, pp. 311-328.
- * NEARPASS D., EDWARDS W.M., TAYLOR A.W. (1978)
Agronomy Journal, n^om 70, pp 937-940.
- * OGRAM A.V., JESSUP R.E., OU L.T., RAO P.S.C. (1985)
Appl. Environ. Microbiol., n^om. 49, pp. 582-587.
- * SOCIEDAD PETROLIFERA ESPAÑOLA SHELL S.A. (1982).
Piretroides Shell.
Sociedad Española Petrolifera Shell, Madrid, 15 p^ág.
- * WAGENET, R.J. (1986)
Principles of modeling pesticide movement in the unsaturated
zone.
"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium, Se-
ries 315, Washinton DC, pp. 330-341.
- * WAITE T.D. (1984)
Principles of Water Quality.
Shuval H.I. Academic Press Inc., Florida, 289 p^ág.
- * ZHONG W.Z., LEMLEY A.T., WAGENET R.J. (1986)
Quantifying Pesticide Adsorption and Degradation during Trans-
port through Soil to Groundwater.
"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium, Se-
ries 315, Washington DC, pp 61-77.

COMPORTAMIENTO, PROCESOS Y EVOLUCION DE LOS PESTICIDAS Y SUS RESIDUOS DE CARA A SU INFLUENCIA EN LA CALIDAD DE LAS AGUAS SUBTERRANEAS.

* ACUÑA, M.J. (1981)

Contaminación por plaguicidas organoclorados de la Vega de Granada.

Tesis Doctoral por la Universidad de Granada, No publicada, 380 pág.

* ANDERSON, Michael R., y PANKOW, J.F. (1986)

A case study of a chemical spill: polychlorinated biphenyls (PCBs). 3. PCB sorption and retardation in soil underlying the site.

Water Resources Research, vol. 22, núm. 7, Julio 1986, pp. 1051-1057.

* ANDERSON, Mary R. (1986)

Field validation of ground water models.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 396-412.

* ASA Special Publ. 8 (1966).

Pesticides and their effects on soils and water.

Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin.

* BAILEY, G.W. y WHITE, J.L. (1964)

Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity.

Agr. Food Chem., núm 21, pp. 324-332.

- * BAILEY, G.W. y WHITE, J.L. (1965)
Adsoption of organic herbicides by montmorillionite: role of pH and chemical character of adsorbate.
American Society of Agronomy National Meeting, Columbus, Ohio, 1 de Noviembre de 1965.
- * BESNIER ROMERO, F. (1970)
Acumulación de pesticidas en el suelo.
Hojas Divulgativas del Ministerio de Agricultura, Publicaciones de Capacitación Agraria, núm. 2-70H.
- * CASTILLO MARTIN, A. (1986)
Estudio hidroquímico del acuífero de la Vega de Granada.
Universidad de Granada e Instituto Geológico y Minero de España, Granada, 658 pág.
- * COOPER, S.C. (1986)
Geohydrology of a field site.
"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium, Series 315, Washinton DC, pp. 78-99.
- * CHIOU, C.T., PETERS, L.J., y FREED, V.H. (1979)
A physical concept of soil-water equilibrium for nonionic organic compounds.
Science, núm. 206, pp. 831-832.
- * CHIOU, C.T., PORTER, P.E., y SCHMEDDING, D.W. (1983)
Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water.
Environ. Scie. Technol., núm. 17, pp. 227-231.

- * FREEZE, R.A., y CHERRY, J.A. (1979)
Groundwater.
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- * GERSTL, Z. y YARON, B. (1977)
Adsorption and desorption of parathion by attapulgite as affected by the mineral structure.
J. Agric. Food Chem., 1977.
- * GERSTL, Z. y YARON, B. (1978)
Behavior of parathion on attapulgite.
"Agrochemicals in soils", A. Banin (Editor), Springer-Verlag.
- * GREEN, R.E., LIU, C.C.K., y TAMRAKAR, N. (1986)
Modeling pesticide movement in the unsaturated zone of Hawaiian soils under agricultural use.
"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 366-383.
- * GSCHWEND, P.M., y WU, S.-C. (1985)
On the constancy of sediment-water partition coefficient of hydrophobic organic pollutants.
Environmental Science Technology, núm. 19, pp. 90-96.
- * HASSET, J.J, MEANS, J.C., BANWART, W.L. y WOOD, S.G. (1980)
Sorption properties of sediments and energy-related pollutants.
Rep. EPA-600/3-80-041, Environ. Prot. Agency, Athens, Ga.

- * HORZEMPA, L.M., y DI TORO, D.M. (1983)
PCB partitioning in sediment-water systems: the effect of sediment concentration.
J. Environ. Qual., núm. 12, pp. 373-380.
- * JURY, W.A., ELABD, H., CLENDENING, L.D., y RESKETO, M. (1986)
Evaluation of pesticide transport screening models under field conditions.
"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 384-395.
- * KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S., y SCOTT, T.A. (1979)
Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments.
Water Resources, núm. 13, pp. 241-248.
- * KARICKHOFF, S.W. (1984)
Organic pollutant sorption in aquatic systems.
J. Hydraul. Eng., núm. 110, pp. 707-735.
- * KARICKHOFF, S.W. (1985)
Comunicación personal en: "A case study of a chemical spill: polychlorinated biphenyls (PCBs). 3. PCB sorption and retardation in soil underlying the site", de ANDERSON, Michael R., y PANKOW, J.F. (1986).
Water Resources Research, vol. 22, núm. 7, Julio 1986, pp. 1051-1057.

* KNUTSON, H. (1966)

Relationships between pesticides application and water contamination under irrigation in the Great Plains.

Grant proposal from Department of Entomology of Kansas State University, Manhattan, Kansas, 12 pàg.

* LOPEZ-AVILA V., HIRATA P., KRASKA S., et al. (1986)

Movement of selected Pesticides and Herbicides through Columns of Sandy Loam.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315 Washington DC, pp. 311-328.

* LORBER, M.N. y OFFUTT, C.K. (1986)

A method for the assessment of ground water contamination potential.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 342-365.

* MINGELGRIN, U., SALTZMAN, S., y YARON, B. (1977)

A possible model for the surface-induced hydrolysis of organophosphorus pesticides on kaolinite clays.

Soil Sci. Soc. Am., Enero de 1977, nùm. 41, pp. 519-523.

* MINGELGRIN, U., y GERSTL, Z. (1983)

Reevaluation of partitioning as a mechanism in nonionic adsorption in soils.

J. Environ. Qual., nùm. 12, pp. 1-11.

* NASH, R.G., y WOOLSON, E.A. (1967)

Persistence of chlorinated hydrocarbon insecticides in soils.

Science, nùm. 157, pp 924-927.

- * PANKOW, J.F., JOHNSON, R.L., HOUCK, J.E., BRILLANTE, S.M., y BRYAN, W.J. (1984)

Migration of chlorophenolic compounds at the chemical waste disposal site at Alkali Lake, Oregon - 1. Site description and ground-water flow.

Ground Water, vol.22, nm.5, septiembre-octubre 1984, pp. 593-601.

- * POULIN, M., SIMARD, G. y SYLVESTRE, M. (1985)

Pollution des eaux souterraines par les composés organiques à Mercier, Québec.

Hydrogologie, nm. 2, pp. 125-131.

- * RAO, P.S.C., HORNSBY, A.G., y NKEDI-KIZZA, P. (1983)

Influence of solvent mixtures on sorption and transport of toxic organic compounds in the subsurface environment.

Comunicación presentada en American Chemical Society National Meeting, Washington D.C., Septiembre de 1983.

- * RAO, P.S.C., EDVARDSSON, K.S.V., OU, L.T., JESSUP, R.E., NKEDI-KIZZA, P., y HORNSBY, A.G. (1986)

Spatial variability of pesticide sorption and degradation parameters.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 100-115.

- * ROBERTS, J.R., CHERRY, J.A., y SCHWARTZ, F.W. (1982)

A case study of a chemical spill: polychlorinated biphenyls (PCBs). 1. History, distribution, and surface translocation.

Water Resources Research, vol. 18, nm. 3, Junio 1982, pp. 525-534.

- * SALTZMAN, S., YARON, B. y MINGELGRIN, U. (1974)
The surface catalyzed hydrolysis of parathion on kaolinite.
Soil Sci. Soc. Am. Proc., nùm. 38, pp 231-234.
- * SALTZMAN, S., MINGELGRIN, U. y YARON B. (1976)
Role of water in the hydrolysis of parathion and methylparathion on kaolinite.
J. Agric. Food Chem., nùm. 24, pp 739-743.
- * SALTZMAN, S. (1977)
Sorpton and nonbiological degradation of parathion in soils and clays.
Tesis doctoral por la Universidad de Louvain, Bélgica.
- * SCALF, M.R., DUNLAP, W.J., McMILLION, L.G., y KEELEY, J.W. (1969)
Movement of DDT and nitrates during ground-water recharge.
Water Resources Research, vol. 5, nùm. 5, octubre 1969, pp 1041-1052.
- * SCHWARTZ, F.W., CHERRY, J.A., y ROBERTS, J.R. (1982)
A case study of a chemical spill: polychlorinated biphenyls (PCBs). 1. Hydrogeological conditions and contaminant migration.
Water Resources Research, vol. 18, nùm. 3, Junio 1982, pp. 535-545.
- * STEEN, W.C., PARIS, D.F., y BAUGHMAN, G.L. (1978)
Partitioning of selected polychlorinated biphenyls to natural sediments.
Water Resources, nùm. 12, pp. 655-657.

- * VOICE, T.C., RICE, C.P., y WEBER, W.J. (1983)
Effect of solid concentration on the soptive partitioning of hydrophobic pollutant in aquatic systems.
Environ. Sci. Technol., nùm. 17, pp. 513-518.
- * WAGENET, R.J. (1986)
Principles of modeling pesticide movements in the unsaturated zone.
"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 330-341.
- * YARON, B., y SALTZMAN, S. (1977)
Soil-parathion surface interations.
Residues Reviews, nùm. 69.
- * YARON, B. (1978)
Some aspects of surface interaction of clays with organophosphorus pesticides.
Soil Science, USA, vol. 125, nùm. 4, pp. 210-216.
- * ZHONG W.Z., LEMLEY A.T., WAGENET R.J. (1986)
Quantifying Pesticide Adsorption and Degradation during Transport through Soil to Groundwater.
"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washington DC, pp 61-77.

MODELIZACION MATEMATICA.

* ANDERSON, M.R. (1986)

Field validation of ground water models.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 396-412.

* CHENG, H.H., y KOSKINEN, W.C. (1986)

Processes and factors affecting transport of pesticides to ground water.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 2-13.

* GREEN, R.E., LIU, C.C.K., y TAMRAKAR, N. (1986)

Modeling pesticide movement in the unsaturated zone of Hawaiian soils under agricultural use.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 366-383.

* JURY, W.A., ELABD, H., CLENDENING, L.D., y RESKETO, M. (1986)

Evaluation of pesticide transport screening models under field conditions.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 384-395.

* LOPEZ-AVILA V., HIRATA P., KRASKA S., et al. (1986)

Movement of selected Pesticides and Herbicides through Columns of Sandy Loam.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp 311-328.

* LORBER, M.N., y OFFUTT, C.K. (1986)

A method for the assessment of ground water contamination potential.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 342-365.

* WAGENET, R.J. (1986)

Principles of modeling pesticide movemente in the unsaturated zone.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 330-341.

* ZHONG W.Z., LEMLEY A.T., WAGENET R.J. (1986)

Quantifying Pesticide Adsorption and Degradation during Transport through Soil to Groundwater.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washington DC, pp 61-77.

METODOS ALTERNATIVOS.

* DAVILA ZURITA, M.M. (1976).

Tendencias actuales y futuras en fitopatologia.

Revista Afinidad. Tomo 33, núm.341-342, 711-717 pp.

* HOLLING, C.S.

Prever lo inesperado.

El Correo de la UNESCO, año XXXV, nm. 8-9, agosto-septiembre 1982, pp. 60-63.

* SOCIEDAD PETROLIFERA ESPAÑOLA SHELL S.A. (1982).

Piretroides Shell.

Sociedad Española Petrolífera Shell. Madrid. 15 pág.

* STOCKER, S., SEAGER, S. (1981).

Química Ambiental: Contaminación del Aire y del Agua.

Editorial Blume. Barcelona, 320 pág.

* WILLIAMS, C. (1967).

La tercera generación de plaguicidas.

Selecciones de Scientific American. Ediciones Blume. Madrid.

Primera Reimpresión 1979, pp. 276-281.

MECANISMOS DE DEPURACION DE LAS AGUAS CONTAMINADAS CON
PESTICIDAS.

* Association Francaise pour l'Etude des Eaux (1980)

Les Pesticides Organochlores et autres

Association Francaise pour l'Etude des Eaux, Paris, 230 pág.

* Degrèmont (1979)

Manual Técnico del Agua

4 edición española, Degrèmont, Bilbao, 1216 pág.

* HANNAH, S.A., AUSTERN, B.M., ERALP, A.E., y WISE, R.H. (1986)

Comparative removal of toxic pollutants by six wastewater treatment processes.

Journal WPCF, vol. 58, núm. 1, pp. 27-34.

* MCINTYRE, G.T., HATCH, N.N., GELMAN, S.R., y PESCHMAN, T.J.
(1986)

Design and performance of a groundwater treatment system for toxic organics removal.

Journal WPCF, vol. 58, n.ºm. 1, pp. 41-46.

* RHODES, H.L. (1986)

The emerging role of pesticide regulation in Florida due to ground water contamination.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 539-547.

* SUFFET, I.H., GIBS, J., COYLE, J.A., CHROBAK, R.S., y YOHE, T.L. (1985)

Applying analytical techniques to solve groundwater contamination problems.

Journal Awna, Enero 1985, pp. 65-72.

LEGISLACION.

* BOLETIN OFICIAL DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS (1975-1987)

Para cada cita se especifica en el texto.

* BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO ESPAÑOL (1942-1987)

Para cada cita se especifica en el texto.

* CATALAN LAFUENTE, J. y CATALAN ALONSO, J.M. (1987)

Rios. Caracterización y calidad de sus aguas.

Editorial Dihidrox, S.A., Madrid, 264 p.ºg.

* CREEGER, S.M. (1986)

Considering pesticide potential for reaching ground water in the registration of pesticides.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 548-557.

* EHART, O.R., CHESTERS, G., y SHERMAN, K.J. (1986)

Ground water regulations.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 488-498.

* JASANOFF, S. (1986)

Risk, uncertainly, and the legal process.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 462-475.

* NEWBY, L.C. y ROCK, C.G. (1986)

Industry perspective on pesticide and ground water legislation.

"Evaluation of pesticides in ground water", ACS Symposium Series 315, Washinton DC, pp. 478-487.

* ORGANIZACION DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA AGRICULTURA Y ALIMENTACION, FAO (1986)

Còdigo internacional de conducta para la distribución y utilización de plaguicidas.

FAO, Roma, 31 pàg.

A N E X O S .

Directivas 79/117/CEE del Consejo y 83/131/CEE y 85/298/CEE de la Comisión de las Comunidades Europeas aplicables según Orden de 28 de Febrero de 1986.

(Relativas a la prohibición de la comercialización y utilización de productos fitosanitarios que contienen ciertas sustancias activas)

379L2117

N° L 33/36

Diario Oficial de las Comunidades Europeas

8. 2. 79

DIRECTIVA DEL CONSEJO

de 21 de diciembre de 1978

relativa a la prohibición de salida al mercado y de utilización de productos fitosanitarios que contengan determinadas sustancias activas

(79/117/CEE)

EL CONSEJO DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Económica Europea y, en particular, su artículo 100,

Vista la propuesta de la Comisión⁽¹⁾,Visto el dictamen del Parlamento Europeo⁽²⁾,Visto el dictamen del Comité económica y social⁽³⁾,

Considerando que la producción vegetal tiene una gran importancia en la Comunidad Económica Europea;

Considerando que los organismos nocivos y malas hierbas afectan constantemente el rendimiento de dicha producción y que es absolutamente necesario proteger los vegetales contra dichos riesgos para evitar una disminución del rendimiento y para contribuir a garantizar la seguridad de los abastecimientos;

Considerando que la utilización de productos fitosanitarios constituye uno de los medios más importantes para proteger los vegetales y productos vegetales y aumentar la productividad de la agricultura;

Considerando que dichos productos fitosanitarios no tienen sólo repercusiones favorables en la producción vegetal; que su utilización puede implicar riesgos para el hombre y el medio ambiente, ya que se trata generalmente de sustancias tóxicas o de preparados con efectos peligrosos;

Considerando que, en el caso de determinados productos fitosanitarios, la importancia de dichos riesgos es tan elevada que se impone no seguir permitiendo el uso total o parcial de dichos productos;

Considerando que los Estados miembros, además de regular la salida al mercado de los productos fitosanitarios, han impuesto limitaciones o prohibiciones de uso de al-

gunos de dichos productos que afectan también a su salida al mercado;

Considerando que las medidas tomadas al respecto en los Estados miembros presentan diferencias que constituyen obstáculos en los intercambios y que afectan directamente al establecimiento y funcionamiento del mercado común;

Considerando que es necesario, por consiguiente, eliminar dichos obstáculos armonizando las disposiciones legales, reglamentarias o administrativas establecidas por los Estados miembros;

Considerando que parece justificado admitir como principio fundamental la prohibición de todos los productos fitosanitarios que contengan sustancias activas que, aun cuando se empleen adecuadamente para el objeto perseguido, tengan o puedan tener efectos nocivos para la salud humana o animal, o efectos desfavorables inadmisibles para el medio ambiente;

Considerando que, no obstante, pueden hacerse excepciones con varios de estos productos en una medida determinada y a nivel nacional para usos especiales exigidos por razones ecológicas y cuando los riesgos inherentes sean menores que los provocados por otros usos permitidos anteriormente;

Considerando que dichas excepciones también deberán anularse en cuanto se disponga de tratamientos menos nocivos;

Considerando, por otra parte, que es necesario conceder a los Estados miembros el derecho limitado de suspender temporalmente y bajo su propia responsabilidad las prohibiciones de uso en casos en los que un peligro imprevisible pueda amenazar la producción vegetal y no pueda conjurarse por otros medios;

Considerando que esta Directiva no se aplica a los productos fitosanitarios destinados a la investigación o a fines analíticos;

Considerando, además, que a causa de la aplicación de medidas generalmente diferentes en terceros países, no parece adecuado aplicar las disposiciones comunitarias a

⁽¹⁾ DO n° C 200 de 26. 8. 1976, p. 10.⁽²⁾ DO n° C 30 de 7. 2. 1977, p. 38.⁽³⁾ DO n° C 114 de 11. 5. 1977, p. 16.

los productos fitosanitarios destinados a la exportación a terceros países;

Considerando que tanto la aplicación de la presente Directiva como la adaptación del Anexo a la evolución de los conocimientos científicos y técnicos exigen una cooperación estrecha entre la Comisión y los Estados miembros; que el procedimiento del Comité fitosanitario permanente, aun cuando, provisionalmente esté limitado en el tiempo, así como la intervención del Comité científico de plaguicidas, constituyen a este respecto una base adecuada,

HA ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

Artículo 1

La presente Directiva se aplicará a la prohibición de salida al mercado y utilización de productos fitosanitarios que contengan determinadas sustancias activas.

Artículo 2

A los efectos de la presente Directiva, se considerarán:

1. Productos fitosanitarios

Las sustancias activas y los preparados que contengan una o varias sustancias activas destinadas a:

- 1.1. combatir organismos nocivos para los vegetales y los productos vegetales o prevenir su acción, siempre que dichas sustancias o preparados no estén definidos en las disposiciones relacionadas a continuación;
- 1.2. ejercer una acción sobre los procesos vitales de los vegetales, siempre que no se trate de sustancias nutritivas;
- 1.3. garantizar la conservación de los productos vegetales, siempre que dichas sustancias o productos no estén sujetos a disposiciones especiales del Consejo o de la Comisión relativas a los agentes conservadores;
- 1.4. destruir vegetales indeseables, o
- 1.5. destruir partes de vegetales o prevenir un crecimiento indeseable de los vegetales.

2. Sustancias

Los elementos químicos y sus compuestos tal como se presentan en su estado natural o como estén manufacturados.

3. Preparados

Las mezclas o soluciones compuestas de dos o varias sustancias, o de microorganismos o virus utilizados como productos fitosanitarios.

4. Sustancias activas

Las sustancias, microorganismos y virus que ejerzan una acción general o específica:

- 4.1. sobre los organismos nocivos, o
- 4.2. sobre los vegetales, partes de vegetales o productos vegetales.

5. Vegetales

Las plantas vivas y las partes vivas de plantas, incluidos los frutos frescos y las semillas.

6. Productos vegetales

Los productos de origen vegetal no transformados o que se hayan sometido a una preparación sencilla, como molidura, secado o prensado, siempre que no se trate de vegetales tal como se definen en el número 5.

7. Organismos nocivos

Los enemigos de los vegetales o de los productos vegetales pertenecientes al reino animal o vegetal o que se presenten en forma de virus, microplasma u otros agentes patógenos.

8. Animales

Los animales pertenecientes a especies normalmente alimentadas y mantenidas o consumidas por el hombre.

9. Salida al mercado

Cualquier cesión a título oneroso o gratuito.

10. Medio ambiente

La relación entre agua, aire y tierra, todas las formas biológicas y los seres humanos.

Artículo 3

Los Estados miembros velarán porque los productos fitosanitarios que contengan una o más sustancias activas enumeradas en el Anexo no salgan al mercado ni sean utilizados.

Lo dispuesto en el párrafo primero no se aplicará a las impurezas insignificantes debidas al proceso de fabricación, siempre que estén excluidos los efectos negativos para los hombres, los animales y el medio ambiente.

Presidente fije en función de la urgencia de las cuestiones sometidas a examen. Se pronunciará por mayoría de cuarenta y un votos.

4. La Comisión adoptará las medidas y las aplicará de inmediato, cuando se ajusten al dictamen del Comité. Si no se ajustaren al dictamen, o a falta de este último, la Comisión someterá inmediatamente al Consejo una propuesta relativa a las medidas que deban adoptarse. El Consejo adoptará las medidas por mayoría cualificada.

Si el Consejo no hubiere adoptado ninguna medida transcurrido un plazo de tres meses a partir de la fecha en la que se le haya sometido el asunto, la Comisión adoptará las medidas propuestas y las aplicará de inmediato.

Artículo 9

Los Estados miembros adoptarán las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas necesarias para cumplir la presente Directiva a más tardar el 1 de enero de 1981 e informará de ello inmediatamente a la Comisión.

Artículo 10

Los destinatarios de la presente Directiva serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 21 de diciembre de 1978.

Por el Consejo

El Presidente

Otto Graf LAMBSDORFF

ANEXO

Denominación de las sustancias activas o de los grupos de sustancias activas contempladas en el artículo 3	Casos en que se autoriza la salida al mercado o utilización de acuerdo con lo dispuesto en el artículo 4
<p>A. Compuestos mercurícos</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Óxido mercuríco 2. Cloruro mercurioso (calomelanos) 3. Otros compuestos inorgánicos del mercurio 4. Compuesto de alquilmércurio 5. Compuesto de alcoxilalquil y de arilmercurio 	<p>Tratamiento por pincelado de <i>Nectria galligena</i> (chanero) de los árboles frutales de pepita tras la recolección y hasta el desborre</p> <ol style="list-style-type: none"> a) contra <i>Plasmodiophora</i> en <i>Brassicae</i> b) tratamiento de las semillas y plantas de cebolla contra <i>Sclerotium cepivorum</i> c) tratamiento de césped ornamental y de césped para campos de deporte contra <i>Sclerotinia</i> y <i>Fusarium</i> <ol style="list-style-type: none"> a) tratamiento por inmersión de los bulbos de flores y de las patatas de siembra b) tratamiento de semillas de base y prebase de cereales, excepto del maíz y de las semillas de remolacha azucarera <ol style="list-style-type: none"> a) tratamiento por pincelado de <i>Nectria galligena</i> (chanero) de los árboles frutales de pepita tras la recolección y hasta el desborre b) tratamiento de otoño contra <i>Nectria galligena</i> (chanero) de los manzanos «Bramley» cuando fuere necesario en Irlanda del Norte después de un verano excepcionalmente húmedo c) tratamiento por inmersión de los bulbos de flores y de las patatas de siembra d) tratamiento de las semillas de cereales, remolacha, lino y colza

Artículo 4

1. No obstante lo dispuesto en el artículo 3, se autoriza temporalmente a los Estados miembros para que permitan en su territorio la salida al mercado o la utilización de productos fitosanitarios que contengan algunas sustancias activas enumeradas en la columna 1 del Anexo, en los casos consignados en la columna 2.

2. Los Estados miembros informarán a los otros Estados miembros y a la Comisión de cualquier aplicación del apartado 1 y, a instancia de la Comisión, comunicarán a esta última las indicaciones relativas a la importancia del uso de cada sustancia activa considerada.

Artículo 5

La presente Directiva no se aplicará a los productos fitosanitarios destinados a

- a) la investigación o para fines analíticos o
- b) la exportación a terceros países.

Artículo 6

1. Previa consulta de la Comisión al Comité científico de plaguicidas creado por la Decisión 78/436/CEE⁽¹⁾, se adoptarán, de acuerdo con el procedimiento previsto en el artículo 8:

- a) todas las modificaciones que deban introducir en el grupo de sustancias A (compuestos de mercurio) y B (compuestos organoclorados persistentes) de la columna 1 del Anexo;
- b) todas las modificaciones que deban introducirse en la columna 2 del Anexo. Siempre que deba anularse una excepción, no será necesaria una consulta previa al Comité científico si todos los Estados miembros hubieren informado a la Comisión de que no tienen o ya no tienen la intención de usar dicha excepción. Dicha información podrá facilitarse al Comité fitosanitario permanente creado por la Decisión 76/894/CEE⁽²⁾.

2. Lo dispuesto en el apartado 1 será aplicable durante un periodo de cinco años a partir del 1 de enero de 1981.

El Consejo, por unanimidad y a propuesta de la Comisión, podrá decidir la prórroga del plazo de aplicación del apartado 1 o la supresión de cualquier limitación de su aplicación.

(¹) DO n° L 124 de 12. 5. 1976, p. 16.

(²) DO n° L 340 de 9. 12. 1976, p. 25.

3. A propuesta de la Comisión, el Consejo adoptará todas las modificaciones que deban introducirse en el Anexo y que no estén previstas en el apartado 1.

4. La Comisión estudiará por lo menos cada dos años si debiere modificarse, y en qué medida, la columna 2 del Anexo.

5. Todas las modificaciones que se introduzcan en el Anexo se basarán en la evolución de los conocimientos científicos y técnicos.

6. Se incluirá en el Anexo una sustancia activa si su aplicación — incluso cuando se use adecuadamente para el fin perseguido — tuviere o pudiese tener:

- a) efectos nocivos para la salud humana o animal, o
- b) efectos desfavorables inadmisibles en el medio ambiente.

Artículo 7

1. Si la utilización en un Estado miembro de un producto fitosanitario que contenga una o más sustancias activas enumeradas en el Anexo fuere indispensable a causa de un peligro imprevisible que amenace la producción vegetal y que no pueda conjurarse por otros medios, el Estado miembro de que se trate podrá autorizar la salida al mercado y la utilización del producto durante un plazo máximo de 120 días. Informará de ello sin demora a los otros Estados miembros y a la Comisión.

2. Se decidirá inmediatamente, de acuerdo con el procedimiento previsto en el artículo 8, si pueden mantenerse o volverse a aplicar y, en su caso, en qué condiciones, las medidas adoptadas por el Estado miembro de acuerdo con el apartado 1.

Artículo 8

1. En los casos que se haga referencia al procedimiento definido en el presente artículo, el Comité fitosanitario permanente, en lo sucesivo denominado «Comité», será convocado de inmediato por su Presidente, por propia iniciativa, bien a instancia de un Estado miembro.

2. En el seno del Comité, los votos de los Estados miembros se ponderarán en la forma prevista en el apartado 2 del artículo 148 del Tratado. El Presidente no participará en las votaciones.

3. El representante de la Comisión presentará un proyecto de medidas que deban adoptarse. El Comité emitirá su dictamen sobre dichas medidas en el plazo que el

Denominación de las sustancias activas o de los grupos de sustancias activas contempladas en el artículo 3	Casos en que se autoriza la salida al mercado o utilización de acuerdo con lo dispuesto en el artículo 4
E. Compuestos organoclorados persistentes	
1. Aldrin	a) tratamiento de suelos contra <i>Otiornynchus</i> en los viveros, los fresales antes de la plantación, los cultivos de plantas ornamentales y los viñedos
2. Clordano	b) tratamiento de patatas cultivadas en antiguos pastos contra <i>Agnotes</i> , en Irlanda y el Reino Unido
3. Dieldrin	c) tratamiento de los narcisos que deban permanecer 2 o 3 años en tierra, contra <i>Merodon equestris</i> , <i>Eumerus strigatus</i> y <i>Eumerus tuberculatus</i>
4. DDT	a) tratamiento por inmersión de las plántulas de coníferas contra <i>Hylobius</i>
5. Endrin	b) tratamiento de árboles individuales contra <i>Scolytidae</i> para combatir <i>Ceratocystis ulmi</i>
6. HCH conteniendo menos de 99,0 % del isómero gamma	c) tratamiento de remolachas azucareras, patatas y césped ornamental o para campos de deportes contra <i>Melolontha</i> , <i>Amphimallon</i> , <i>Phyllopertha</i> , <i>Cetonia</i> y <i>Serica</i>
7. Heptacloro	d) tratamiento de remolachas azucareras, patatas, fresas, zanahorias y plantas ornamentales contra <i>Agrotis</i> y <i>Euxoa</i>
8. Hexaclorobenceno	e) tratamiento de cereales contra <i>Tipula</i>
	a) tratamiento contra los ácaros de los ciclámenes y de las plántulas de fresales
	b) tratamiento contra <i>Arvicola terrestris</i> L. en huertos sin cultivos asociados
	tratamiento en la fase de preparación de las semillas de remolacha contra <i>Atomaria linearis</i> , <i>Agrotis spec</i> , <i>Myriapoda</i> y <i>Collembola</i>

383L0131

9. 4. 83

Diario Oficial de las Comunidades Europeas

N° L 91/35

DIRECTIVA DE LA COMISIÓN

de 14 de marzo de 1983

por la que se modifica el Anexo de la Directiva 79/117/CEE del Consejo relativa a la prohibición de la puesta en el mercado y la utilización de los productos fitofarmacéuticos que contienen determinadas sustancias activas

(83/131/CEE)

LA COMISIÓN DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Económica Europea,

Vista la Directiva 79/117/CEE del Consejo, de 21 de diciembre de 1978, relativa a la prohibición de la puesta en el mercado y la utilización de los productos fitofarmacéuticos que contienen determinadas sustancias activas (*) y, en particular, su artículo 6,

Considerando que la evolución de los conocimientos científicos y técnicos exigen determinadas modificaciones del Anexo de la Directiva 79/117/CEE;

Considerando que es conveniente suprimir determinadas excepciones temporales a las prohibiciones enunciadas por la Directiva, habida cuenta de que actualmente se dispone de tratamientos menos nocivos;

Considerando que todos los Estados miembros han informado a la Comisión de que no han tenido o no tienen ya la intención de hacer uso de dichas excepciones;

Considerando que es conveniente añadir a la lista de las sustancias activas prohibidas el compuesto organoclorado persistente conocido como «canfeno clorado» (toxafeno), habida cuenta de que su utilización puede provocar efectos nocivos para la salud humana y animal, así como efectos desfavorables inaceptables para el medio ambiente; que la Comisión ha consultado al Comité científico de plaguicidas en lo que se refiere a dicho compuesto;

Considerando que las medidas previstas en la presente Directiva se ajustan al dictamen del Comité fitofarmacéutico permanente,

HA ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

Artículo 1

Se modifica el Anexo de la Directiva 79/117/CEE del modo siguiente:

- 1) en la parte A, «Compuestos de mercurio»,
 - a) por lo que respecta al punto 4, «Compuesto de alquilmercurio», se reemplaza el texto de la letra a) por el siguiente: «tratamiento por inmersión de las plantas de patata»,
 - b) por lo que respecta al punto 5, «Compuesto de alcoxialquil- y de arilmercurio»,
 - aa) se suprime la letra a),
 - bb) las letras b), c) y d) pasan a ser, respectivamente, letras a), b) y c);
- 2) en la parte B, «Compuestos organoclorados persistentes»,
 - a) por lo que respecta al punto 1, «Aldrin», se sustituye el texto de la letra a) por el siguiente: «tratamiento de suelos contra *Otiorrhyncus* en los viveros y los cultivos de plantas ornamentales»,
 - b) por lo que respecta al punto 4, «DDT», se suprimen la letras a), b), c) y e),
 - c) por lo que respecta al punto 7, «Heptacloro», se suprime el texto de la columna 2,
 - d) se añade el punto siguiente en la columna 1, después del punto 8:

«9. Canfeno clorado (toxafeno)».

Artículo 2

Los Estados miembros aplicarán las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas necesarias para cumplir la presente Directiva a más tardar el 1 de octubre de 1984, informarán de ello inmediatamente a la Comisión.

Artículo 3

Los destinatarios de la presente Directiva son los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 14 de marzo de 1983.

Por la Comisión

Poul DALSAGER

Miembro de la Comisión

(*) DO n° L 33 de 8. 2. 1979, p. 36.

385L2298

Nº L 154/48

Diario Oficial de las Comunidades Europeas

13. 6. 85

DIRECTIVA DE LA COMISIÓN

de 22 de mayo de 1985

por la que se modifica por segunda vez el Anexo de la Directiva 79/117/CEE del Consejo relativa a la prohibición de la puesta en el mercado y la utilización de los productos farmacéuticos que contienen determinadas sustancias activas

(85/298/CEE)

LA COMISIÓN DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Económica Europea,

Vista la Directiva 79/117/CEE del Consejo, de 21 de diciembre de 1978, relativa a la prohibición de la puesta en el mercado y la utilización de los productos fitofarmacéuticos que contienen determinadas sustancias activas⁽¹⁾, modificada en último lugar por la Directiva 83/131/CEE⁽²⁾ y, en particular, su artículo 6,

Considerando que la evolución de los conocimientos científicos y técnicos exige determinadas modificaciones del Anexo de la Directiva 79/117/CEE;

Considerando que es conveniente suprimir determinadas excepciones temporales a las prohibiciones enunciadas por la Directiva, habida cuenta de que se dispone actualmente de tratamientos menos nocivos;

Considerando que todos los Estados miembros han informado a la Comisión de que no han tenido o que no tienen intención de utilizar dichas excepciones;

Considerando que las medidas previstas en la presente Directiva se ajustan al dictamen del Comité fitosanitario permanente,

HA ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

Artículo 1

Se modifica el Anexo de la Directiva 79/117/CEE del modo siguiente:

1. En la Parte A «Compuestos mercurícos»:
 - a) frente al número 2, «Cloruro mercuríco (calomel)»; se suprime el texto de la letra c);

b) frente al número 5, «Compuesto de alcoxiálquilo y de arilmercurio», se suprimen los textos de las letras a) y b).

2. En la parte B «Compuestos organoclorados persistentes»:

a) frente al número 1, «Aldrin» se sustituye el texto de la letra a) por el siguiente:

«tratamiento contra *Otiorrhynchus* del medio de cultivo de las plantas ornamentales obtenidas en contenedor»;

b) frente al número 4, «DDT», se suprime el texto de la segunda columna;

c) frente al número 5, «Endrin»:

aa) se sustituye el texto de la letra a) por el siguiente:

«tratamiento contra los ácaros de los ciclámenes»;

bb) se suprime el texto de la letra b).

Artículo 2

Los Estados miembros aplicarán las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas necesarias para cumplir la presente Decisión, a más tardar, el 1 de enero de 1986. Informarán de ello inmediatamente a la Comisión.

Artículo 3

Los destinatarios de la presente Directiva serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 22 de mayo de 1985.

Por la Comisión

Frans ANDRIJSEN

Vicepresidente

⁽¹⁾ DO nº L 33 de 8. 2. 1979, p. 36.

⁽²⁾ DO nº L 91 de 9. 4. 1983, p. 35.

Orden Ministerial del 11 de Marzo de 1987 (BOE 21 de Marzo de 1987) de los Ministerios de Sanidad y Consumo y del de Agricultura, Pesca y Alimentación.

(Se fijan los límites máximos de residuos de plaguicidas en los productos vegetales).

información, estudios y colaboraciones que estime convenientes para el ejercicio de sus funciones. Por último, el citado Real Decreto señala que la Delegación del Gobierno ejercerá aquellas otras funciones que le sean encomendadas por el Ministerio de Industria y Energía.

Un parámetro básico, a efectos de optimizar la explotación del sistema eléctrico, es el conocimiento de los costes variables de generación de las distintas centrales térmicas, así como los costes derivados de las paradas y arranques de las mismas.

En su virtud, este Ministerio ha tenido a bien disponer:

La Delegación del Gobierno en la Explotación del Sistema Eléctrico establecerá los procedimientos de ensayo de centrales termoelectricas que permitan obtener, de una forma homogénea, los costes variables de funcionamiento de las distintas centrales termoelectricas.

Las Empresas eléctricas procederán a realizar ensayos, en los grupos térmicos de su propiedad, en las condiciones que establezca la Delegación del Gobierno en la Explotación del Sistema Eléctrico.

La Delegación del Gobierno en la Explotación del Sistema Eléctrico dictará las Resoluciones que sean precisas para la aplicación de la presente Orden.

Lo que comunico a V. I. para su conocimiento y efectos.
Madrid, 11 de marzo de 1987.

CROISSIER BATISTA

Ilmo. Sr. Delegado del Gobierno en la Explotación del Sistema Eléctrico Nacional.

7165 *ORDEN de 17 de marzo de 1987 por la que se fija el precio de venta de los hidrocarburos de producción nacional.*

Ilustrísimo señor:

Para mantener la alienación de los precios de los hidrocarburos de producción nacional, con las evoluciones de los mercados internacionales, cumplidos los trámites reglamentarios, de conformidad con lo dispuesto en el artículo 59 de la Ley sobre Investigación y Explotación de Hidrocarburos de 27 de junio de 1974 y preceptos concordantes del Reglamento para su aplicación, de 30 de julio de 1976, y en cumplimiento de lo acordado en la reunión del Consejo de Ministros de fecha 20 de febrero de 1987, Este Ministerio ha tenido a bien disponer:

Primero.-El precio del gas de las concesiones «Serrablo» y «Gaviota», se fija a partir del 1 de enero de 1987 en 1,22 pesetas/termia.

Segundo.-El pago del gas estará diferido a cuarenta y cinco días, realizándose la facturación mensualmente.

Tercero.-Se autoriza a la Dirección General de la Energía a establecer las disposiciones complementarias que requiera la presente Orden.

Lo que comunico a V. I. para su conocimiento y efectos.
Madrid, 17 de marzo de 1987.

CROISSIER BATISTA

Ilmo. Sr. Director general de la Energía.

MINISTERIO DE RELACIONES CON LAS CORTES Y DE LA SECRETARIA DEL GOBIERNO

7166 *ORDEN de 11 de marzo de 1987 por la que se fijan los límites máximos de residuos de plaguicidas en productos vegetales.*

El artículo 392 del acta relativa a las condiciones de adhesión a la Comunidad Económica Europea del Reino de España y de la República Portuguesa, y las adaptaciones de los Tratados, obligan

a la aplicación de la Directiva del Consejo de las Comunidades Europeas 76/895/CEE, de 23 noviembre, sobre fijación de contenidos máximos de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas con las modificaciones establecidas por las Directivas de la Comisión 79/700/CEE, de 24 de julio, y 80/428/CEE, de 28 de marzo, y de las Directivas del Consejo 81/36/CEE, de 9 de febrero, y 82/528/CEE, de 19 de julio.

La Comisión Conjunta de Residuos de productos Fitosanitarios, creada por Orden de la Presidencia del Gobierno de 18 de junio de 1985, ha determinado límites máximos de residuos para una parte de los plaguicidas, en aplicación de las normas y procedimientos establecidos por los artículos 4.º y 5.º de la Reglamentación Técnico-Sanitaria para la Fabricación Comercialización y Utilización de Plaguicidas, aprobada por Real Decreto 3349/1983, de 30 de noviembre, considerando a tales efectos las referidas Directivas de la Comunidad Económica Europea.

En su virtud, a propuesta del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación y del Ministerio de Sanidad y Consumo,

Este Ministerio de Relaciones con las Cortes y de la Secretaría del Gobierno dispone:

1. A efectos de la presente disposición, se entiende por:

a) Productos vegetales: Los vegetales o partes de los mismos, destinados a la alimentación humana o del ganado, identificados mediante las denominaciones específicas y de grupos, definidas en el anexo I de la presente disposición.

b) Residuos plaguicidas: Los restos de ellos, de sus impurezas y de sus productos de metabolización o degradación, enumerados y expresados en el anexo II de esta disposición, presentes en los productos vegetales.

c) Contenido en residuos: La cantidad de residuos del plaguicida, expresada en miligramos por cada kilogramo de la muestra de producto vegetal, determinada sobre la parte del mismo que se especifica en el anexo I, de acuerdo con la metodología oficial prescrita por la Directiva 79/700 de la Comisión de las Comunidades Europeas.

d) Puesta en circulación: Cualquier entrega, a título oneroso o gratuito, de productos vegetales después de su recolección.

2. Son de libre puesta en circulación en todo el territorio nacional, en cuanto a residuos de plaguicidas se refiere, los productos vegetales cuyos contenidos en residuos no excedan de los límites máximos fijados en el anexo II.

3. Queda prohibida la puesta en circulación de aquellos productos vegetales en los que se excedan los límites máximos fijados en el anexo II.

4. A efectos de aplicación de los puntos 2 y 3 precedentes, tienen la consideración de límites máximos de residuos, además de los fijados en el anexo II, los siguientes:

a) Los recomendados por la Comisión del Codex Alimentarius Mundi para otros plaguicidas distintos de los relacionados en el anexo II.

b) El límite de detección del correspondiente método analítico para aquellos plaguicidas de uso fitosanitario no autorizado en España que no figuren incluidos en el anexo II ni en el apartado a) anterior.

c) Los determinados en su homologación, atendiendo a su utilización en prácticas fitosanitarias correctas, para aquellos plaguicidas de uso autorizado en España que no estén comprendidos en el apartado a) anterior, en tanto se procede a su inclusión en el anexo II.

5. La Comisión Conjunta de Residuos de Productos Fitosanitarios procederá a la revisión de los límites máximos de residuos fijados en el anexo II cuando corresponda por el estado de los conocimientos científicos y técnicos, por la consideración de las necesidades sanitarias y/o agrícolas o por la adaptación a la legislación de la Comunidad Económica Europea sobre esta materia. Las modificaciones por inclusión de nuevas sustancias o por revisión de las ya incluidas en el anexo II, propuestas reglamentariamente, se tramitarán con el necesario carácter de urgencia.

6. En cumplimiento de las normas fitosanitarias y de los artículos 3.3, 4.1 y 6 de la Directiva del Consejo 76/895/CEE, corresponde al Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación:

a) Dar conocimiento a la Comisión de la Comunidad Económica Europea y, a través de ésta, a los demás Estados miembros en los siguientes supuestos:

a') Si España autoriza en su territorio, en caso de estimarlo justificado, la puesta en circulación de productos contemplados en el anexo I que contengan residuos de plaguicidas en cantidades superiores a las indicadas en el anexo II.

a'') Si España reduce de manera provisional en su territorio alguno de los contenidos máximos fijados en el anexo II por

estimar que representan un peligro para la salud humana o de los animales, excepto la de organismos nocivos.

b) En coordinación con los órganos competentes de las Comunidades Autónomas, mantener un sistema de inspección y seguimiento de los productos vegetales previamente a su puesta en el mercado para conocimiento oficial de los niveles de residuos de plaguicidas existentes y de la correcta utilización de los plaguicidas de uso fitosanitario.

7. En defensa de la salud de la población y también en cumplimiento de los artículos 4.1 y 6 de la Directiva del Consejo 76/S95/CEE, corresponde al Ministerio de Sanidad y Consumo planificar y coordinar la vigilancia para que los productos vegetales existentes en el mercado interior, tanto nacionales como importados, cumplan con lo establecido en el punto 3 de la presente Orden.

8. Los Ministerios de Agricultura, Pesca y Alimentación y de Sanidad y Consumo, en el ámbito de sus respectivas competencias, determinarán el destino de los productos vegetales que contengan residuos de plaguicidas superiores a los límites máximos establecidos por la presente Orden, oído en su caso el tenedor de dichos productos.

9. La coordinación de las distintas Administraciones Públicas en la vigilancia y sanción de las infracciones a la presente Orden se efectuará de acuerdo a lo dispuesto en los artículos 13 y 14 de la Reglamentación Técnico-Sanitaria de los Plaguicidas aprobada por Real Decreto 3349/1983, de 30 de noviembre.

10. De las infracciones a lo dispuesto en el punto 3 es responsable el envasador o expedidor de los productos vegetales, excepto en caso de productos de procedencia no identificable, en que será responsable el tenedor de los mismos. Para los productos importados, la responsabilidad corresponde al importador de los mismos con igual excepción que en el caso anterior cuando no resulte posible identificar al importador.

11. Las normas de la presente disposición no son aplicables a productos vegetales con contenidos de residuos superiores a los establecidos en el anexo II cuando se destinen a países terceros cuyas legislaciones tengan establecidos límites máximos de residuos más elevados. Estos productos vegetales, que estarán rotulados adecuadamente para su identificación con indicación del país de destino, deberán cumplir la legislación vigente del país importador.

12. Lo establecido en la presente Orden se aplicará sin perjuicio de las normas de calidad de los productos vegetales a que afecta.

13. La presente Orden entrará en vigor el día siguiente al de su publicación en el «Boletín Oficial del Estado», con excepción de los límites máximos de residuos que supongan una reducción sobre los anteriormente vigentes, que lo hará el 1 de abril de 1987.

14. A la entrada en vigor de la presente disposición queda derogada la Orden de Presidencia del Gobierno de 20 de febrero de 1979 sobre control de residuos de productos fitosanitarios sobre productos vegetales.

Madrid, 11 de marzo de 1987.

ZAPATERO GOMEZ

Excmos. Sres. Ministros de Sanidad y Consumo y de Agricultura, Pesca y Alimentación.

ANEXO I

Clasificación y definición de productos vegetales para aplicación de límites máximos de residuos

A. Los productos vegetales relacionados en el presente anexo son todos los destinados usualmente en España para la alimentación humana o del ganado y, en consecuencia, constituyen el objeto de aplicación de los límites máximos de residuos oficialmente establecidos.

B. Son igualmente objeto de aplicación de los LMRs que se relacionan en el anexo II los productos exóticos que no aparecen en el presente anexo, a los cuales corresponden los de la clase, grupo o subgrupo a que pertenezcan, salvo cuando se determinen específicamente para cada uno de ellos.

C. El agrupamiento en las clases, grupos y subgrupos aquí definidos se ha efectuado atendiendo preferentemente a criterios botánicos, aunque en algunos casos se ha recurrido a agrupamientos artificiales en consideración al destino de los respectivos productos vegetales, como es el de las semillas de girasol, que aparece duplicada para diferenciar, en caso necesario, la que va destinada a consumo directo de la destinada a proceso industrial.

D. El establecimiento de LMR en el anexo II para una clase, grupo o subgrupo determina su aplicación a todos y cada uno de los productos que incluye, salvo que se citen expresamente las excepciones indicando su correspondiente LMRs.

E. La columna «Productos comprendidos» identifica cada uno de ellos mediante su nombre común, seguido del nombre botánico de la especie y, en su caso, la variedad de que se obtiene.

F. La columna «Especificaciones» detalla la parte del producto vegetal a que se debe aplicar el LMR, detallando las consideraciones particulares que corresponden sobre la expresión de dicho LMR y las excepciones que deben tenerse en cuenta respecto a algunos productos del grupo o subgrupo correspondiente.

CLASE, GRUPO y SUBGRUPO	PRODUCTOS COMPRENDIDOS	ESPECIFICACIONES
FRUTAS		Frescas o conservadas por congelación sin otros aditivos.
Frutos cítricos		LNRs. sobre fruto entero.
- Limones	Limon (Citrus limonum Risso) Lima (C. aurantiifolia Swing) Cidra (C. medica L.)	
- Mandarinas	Mandarina (C. reticulata Blanco) Clementina (C. reticulata Flarico) Satsuma (C. unshu Hise.) Tangerina (C. deliciosa Ten.)	
- Naranjas	Naranja (C. sinensis Osbeck) Naranja azarga (C. aurantium L.)	
- Pomelos	Pomelo (C. grandis Osbeck) Toronja (C. paradisi Macf.)	
- Otros cítricos	Fortunela o fucual (Fortunella japonica Sw)	
Frutos de cascara y astillados		LNRs. sobre fruto entero separado de la cascara, excepto la papa de girasol que incluye la cascara.
- Frutos de cascara	Nuez (Juglans L. spp.) Nuez de Brasil (Bertholletia excelsa Huob.) Pacana (Carya ovata Koch) Alcorno (Prunus amygdalis Batsch) Avelana (Corylus avellana L.) Anacardo (Anacardium occidentale L.) Pistacho (Pistacia vera L.) Coco (Cocos nucifera L.) Castaña (Castanea L. spp.) Bellota (Quercus ilex L.) Hayuco (Fagus sylvatica L.)	
- Astillados a fr. de cascara	Cacahuete (Arachis hypogea L.) Papa de girasol (Helianthus annuus L.v.alba)	
Frutos de pepita.		LNRs. sobre fruto entero sin el pedunculo.
- Manzanas	Manzana (Malus domestica Borkh) Pera (Pyrus L. spp.) Nabrallo (Cydonia oblonga Mill.)	

CLASE, GRUPO y SUBGRUPO	PRODUCTOS COMPRENDIDOS	ESPECIFICACIONES
- Otros frutos de pepita	Maspelo (Eryobotrya japonica Lindl.) Mispola o maspero (Mespilus germanicus L.) Acerola (Crataegus azarolo Ccut.) Serba o sorba (Sorbus domestica L.) Hostajo (S. terwinalis Crantz.)	
Frutos de hueso		LNRs. sobre fruto entero, sin pedunculo y sin hueso, calculado sobre el fruto entero sin pedunculo.
- Melocotones	Melocoton (Prunus persica Batsch) Pavia o durazno (" " ") Grisón (" " ") Fraguaja (" " ") Nectarino (Prunus persica P.v. nectarinal)	
- Albaricoques	Albaricoque o dwascol (Prunus arvensica L.)	
- Ciruelas	Ciruela (Prunus domestica L.) C. Claudia (Prunus domestica L. v. italica) C. Golden Japan (Prunus salicina Lindley)	
- Cerezos	Cereza (Prunus avium L.) Pícola (Prunus avium L.) Mirabolano (Prunus cerasifera Ehrh.)	
- Otros frutos de hueso	Endrino o pocharon (Prunus spinosa L.)	
Bayas y pequeños frutos.		LNRs. sobre fruto entero, sin pedunculo. Arandanos y grosellas con pedunculo. Uvas, especificando si es necesario, para uva o para vinificación.
- Uvas	Uva (Vitis vinifera L.)	
- Fresas	Fresa (Fragaria vesca L.)	
- Fraambuesas y aoras	Fraambuesa (Fobus idaeus L.) Fraambuesa negra (Fobus occidentalis L.) Mora de zarza (Rubus fruticosus L.) Mora (Rubus alba L.)	

CLASE, GRUPO y SUBGRUPO	PRODUCTOS COMPRENDIDOS	ESPECIFICACIONES
- Arándanos y grosellas	Arándano (<i>Vaccinium angustifolium</i> Ait.) Arándano rojo (<i>V. vitis-idaea</i> L.) mirtillo (<i>V. myrtillus</i>) Gajuba (<i>Arctostaphylos uva-ursi</i> Spreng.) Grosella (<i>Ribes rubrum</i> L.) Cassis (<i>Ribes nigrum</i> L.) Uva-espina (<i>Ribes uva-crispa</i> L.)	
- Otros pequeños frutos	Baya de sauco (<i>Sambucus nigra</i> L.) Baya de enebro (<i>Juniperus communis</i> L.) Madroño (<i>Arbutus unedo</i> L.) Escarabajo (<i>Rosa canina</i> L.)	
Frutos subtropicales y otros		LNRs. sobre frutos enteros sin pedúnculo. Pina sin corona. Olivas, dátil, aguacate y mango sobre frutos enteros sin hueso pero calculado sobre el fruto entero. Oliva, podrá especificarse entre la de mesa y la de albarora.
- Olivas	Oliva o aceituna (<i>Olea europea</i> L.)	
- Frutos subtropicales de piel comestible	Mango y Preva (<i>Ficus carica</i> L.) Algarroba (<i>Caratouba siliqua</i> L.) Tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.) Kaki (<i>Elaeagnis dactylifera</i> L.)	
- Frutos subtropicales de piel no comestible	Granada (<i>Punica granatum</i> L.) Caqui o Kaki (<i>Diospyros kaki</i> L.) Java o Ewa (<i>Actinidia chinensis</i> Planch) Platano o banana (<i>Musa</i> spp. e híbridos) Mijo chumbo (<i>Quercus fuscus-indica</i> Mill) Chirimoya (<i>Annona cherimolia</i> Mill) Mango (<i>Mangifera indica</i> L.) Fesjua o Fajol (Fesjua sellowiana O.Perg.) Aguacate (<i>Persea americana</i> Mill.) Pina (<i>Ananas comosus</i> L.) Lichi (<i>Litchi sinensis</i> Sonn.) Nastulan (<i>Nephelium lappaceum</i> L.) Pajaya (<i>Carica papaya</i> L.)	
HORTALIZAS		Frescas o conservadas por congelación, sin otros aditivos.
Tuberculos		LNRs. sobre tuberculo entero, enjuagado o cepillado suavemente para eliminar la tierra adherida.

CLASE, GRUPO y SUBGRUPO	PRODUCTOS COMPRENDIDOS	ESPECIFICACIONES
- Patatas	Patata (<i>Solanum tuberosum</i> L.)	
- Hortalizas de tuberculo	Betala o boniato (<i>Beta vulgaris</i> L.) Patata o aguacate (<i>Solanum tuberosum</i> L.) Alcoceaz (<i>Colocasia esculenta</i> L.) Ñame (<i>Dioscorea</i> L. spp.) Mandioca (<i>Xanthos esculenta</i> Crantz.) Chufa (<i>Cyperus esculentus</i> L.)	LNRs. sobre producto entero, e limpiadas las puntas y, en su caso, la tierra adherida.
Raíces		
- Hortalizas de raíz	Zanahoria (<i>Daucus carota</i> L.) Brandaicha (<i>Beta vulgaris</i> L.) Apio-rabano (<i>Pastinaca sativa</i> L.) Kabayo (<i>Raphanus sativus</i> L.) Colinabo (<i>Brassica rapa</i> L.) Haba (<i>Vicia faba</i> L.) Salsifí (<i>Scolymus hispanicus</i> L.) Escorzonera (<i>Scorzonera hispanica</i> L.)	
- Raíces de apiov. industrial	Remolacha azuc. (<i>Beta vulgaris</i> L. v. saccharif.) Achicoria (<i>Cichorium intybus</i> L. v. foliosum)	
Hortalizas de bulbo		LNRs. sobre producto entero, e limpiadas las raíces y la tierra y, en su caso, la túnica exterior seca que se desprenda con facilidad.
- Bulbos azuados	Cebolla (<i>Allium cepa</i> L.) Ajo (<i>Allium sativum</i> L.) Cilantro (<i>Alliumascalonicum</i> L.)	
- Bulbos tiernos	Cebollito (<i>Allium fistulosum</i> L.) Puerro (<i>Allium porrum</i> L.) Cebollino (<i>Allium schoenoprasum</i> L.) Ninajo (<i>Foeniculum vulgare</i> Mill.)	
Hortalizas de fruto		LNRs. sobre producto entero, e limpiadas los pedúnculos. Lechugas verdes, sin vaina cuando no sea comestible. Pasa del ce sin la túnica de la alcornoque.

CLASE, GRUPO y SUBGRUPO	PRODUCTOS COMPRENDIDOS	ESPECIFICACIONES
- Frutos de cucurbitáceas	Melón (<i>Cucumis melo</i> L.) Cantalupo (<i>C. melo</i> L. v. <i>cantalupensis</i>) Sandía (<i>Citrullus vulgaris</i> Schrad.) Calabaza (<i>Cucurbita</i> spp.) Calabacín (<i>Cucurbita pepo</i> L. inmaduro) Pepino (<i>Cucumis salivus</i> L.) Pepinillo (<i>C. salivus</i> , inmaduro) Chayote (<i>Sesquiu edule</i> Schwarz)	
- Frutos de solanáceas	Tomate (<i>Solanum lycopersicon</i> L.) Pimiento (<i>Capiscum annuum</i> L.) Guindilla o chile (<i>C. annuum</i> L. v. <i>picantes</i>) Perejil (<i>Solanum melongena</i> L.)	
- Legumbres verdes (frutos inmaduros).	Judías verdes (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.) Guisantes verdes (<i>Pisum sativum</i> L.) Tirabeques (<i>Pisum sativum</i> L. var. <i>sacharatum</i>) Habas verdes (<i>Vicia faba</i> L.)	
- Otras hortalizas de fruto	Alcaparra (<i>Capparis spinosa</i>) Moliz dulce (<i>Zea mays</i> L. v. <i>sacharata</i>)	
Hortalizas de hoja		LMs. sobre producto entero, e laminada la raíz, restos de tierra y hojas inferiores claramente desechables. Hierbas, sobre las hojas con sus correspondientes partes de tallo.
- Hortalizas de ensalada	Lechuga (<i>Lactuca sativa</i> L. y var.) Escarola (<i>Cichorium intybus</i> L. v. <i>italifolia</i>) Endibia (<i>Cichorium intybus</i> L. v. <i>foliosum</i>) Achicoria (<i>Cichorium intybus</i> L. v. <i>foliosum</i>)	
- Verduras de hoja	Espinaca (<i>Spinacia oleracea</i> L.) Acelga (<i>Helia vulgaris</i> L.) Grelo (<i>Brassica napus</i> L.) Porraja (<i>Borago officinalis</i> L.)	
- Hierbas frescas	Perejil (<i>Petroselinum crispum</i> Mill.) Perifollo (<i>Anthriscus cerefolium</i> L.) Apio (<i>Apium graveolens</i> L.) Estragon (<i>Artemisia dracunculoides</i> L.) Mentol (<i>Mentha</i> L. spp.) Albahaca o clavel (<i>Ocimum basilicum</i> L.)	

CLASE, GRUPO y SUBGRUPO	PRODUCTOS COMPRENDIDOS	ESPECIFICACIONES
Coles		LMs. sobre producto entero, e laminadas las hojas externas claramente desechables. Coliflor y brocol, sin hojas. Col de Bruselas, solo sobre brotes
- Coles arropolladas	Col (<i>Brassica oleracea</i> L. v. <i>capitata</i>) Repollo (<i>B. oleracea</i> L. v. <i>capitata alba</i>) Lombardo (<i>B. oleracea</i> L. v. <i>capitata rubra</i>)	
- Coliflores	Coliflor (<i>B. oleracea</i> L. v. <i>cauliflora</i>) Brocol (<i>B. oleracea</i> L. v. <i>italica</i>)	
- Otras coles	Coles de Bruselas (<i>B. oleracea</i> L. v. <i>gemifera</i>) Col china (<i>B. chinensis</i> L.)	
Tallos y brotes de hortalizas		LMs. sobre producto entero, e laminada previamente la tierra por por cepillado o enjuagado. Para cada de azúcar se podrá especificar LMs. distintos si se destina a la industria.
- Hortalizas de tallo	Apio (<i>Apium graveolens</i> L. v. <i>dulce</i>) Alcachofa (<i>Cynara scolymus</i> L.) Cardo (<i>Cynara cardunculus</i>) Caja de azúcar (<i>Saccharum officinarum</i>)	
- Hortalizas de brote	Esparrago (<i>Asparagus officinalis</i> L.) Palmito (<i>Chamaerops humilis</i>)	
Hongos o setas		LMs. sobre el producto entero limpio de tierra y separada la corona radicular.
- Setas cultivadas	Champignon (<i>Agaricus bisporus</i> L.) Seta de chojo (<i>Pleurotus ostreatus</i> Kuerr)	
- Setas silvestres	Setas silvestres (Varias comestibles)	
- Trufas	Trufas (<i>Tuber</i> spp.)	
GRANOS Y PRODUCTOS DESECADOS		Productos secos o desecados, no perecederos y almacenables en ambientes normales.

CLASE, GRUPO y SUBGRUPO	PRODUCTOS COMPRENDIDOS	ESPECIFICACIONES
- Hortalizas desecadas	Pimientos Tomates Setas, etc.	
Otros productos desecados		L.M.R. sobre el producto tal como figura en el mercado, referidos a materia seca salvo que se especifique lo contrario.
- Aromatizantes	Lúpulo (<i>Humulus lupulus</i> L.)	
- Productos desecados varios	Tabaco (<i>Nicotiana tabacum</i> L.)	
FODRILAJES Y FIENSDOS		
Forrajes verdes y heno		
		L.M.R. sobre el producto fresco o seco, referido a materia seca salvo que se especifique lo contrario.
- Heno de gramíneas	Forraje de cereales Paja forrajera (<i>Zea mays</i> L.) Sorgo forrajero (<i>Sorghum</i> spp.) Ballico (<i>Lolium</i> spp. y otras gramíneas)	
- Heno de leguminosas	Alfalfa (<i>Medicago sativa</i>) Veza verde (<i>Vicia sativa</i> L. y otras) Trébol (<i>Trifolium</i> spp.)	
- Ensilados diversos	Coli berza (<i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>acephala</i>) Hojas de hortícolas de raíz Hojas y coronas de remolacha	
Subproductos para pienso		
		L.M.R. sobre el producto fresco o seco, referido a materia seca salvo que se especifique lo contrario.
- Subproductos industriales		
- Pajas y cañas		

ANEXO II

LIMITES MAXIMOS DE RESIDUOS PLAGUICIDAS EN PRODUCTOS VEGETALES (1)

- (1) La denominación productos vegetales incluye exclusivamente a los destinados a la alimentación humana o del ganado, en consonancia con el epígrafe 3.3. de la Reglamentación Técnico-Sanitaria de los Plaguicidas (Real Decreto 3.349/1983 de 30 de Noviembre).
- (2) Estos valores se consideran límites de residuos extraños (L. R. E.) no procedentes de la utilización de la sustancia como plaguicida agrícola.
- (3) Estos ingredientes activos no son de uso autorizado en España para aplicación agrícola, y sus límites máximos de residuos han sido determinados según lo previsto en el epígrafe 5.2. de la Reglamentación Técnico-Sanitaria de los Plaguicidas.

Nombre común y definición del residuo	Nombre químico	Contenido máximo en productos vegetales (1) expresados en mg./kg. (p.p.m.)
aldrin (3) residuos sues de aldrin y dieldrin, excepto como dieldrin.	1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4-endo-5,8-epoxi-dicloro-naftaleno.	0,10: especias, te y similares. 0,01(2): los demás productos vegetales.
alfa-cipermetrina residuos ver cipermetrina.	(RS)-cis-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarbonilato de (RS)-alfa-ciano-3-fenotibenilico.	iver cipermetrina
beniltozol	3-amino-(1H)-1,2,4-triazol.	0,05: todos los productos vegetales.
caralto (3)	sulfato de 2-(4-terbutilfenilo)-1-etil-etilato y de 2-cloroetilato.	0,01(2): todos los productos vegetales.
clorazina	2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina.	1,00: forrajes de gramíneas. 0,25: granos de maíz y sorgo. 0,10: los demás productos vegetales.
clorfenos-etil	diclorofosfato de O,O-dietilo y de S-(13,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-il)etilo.	0,05: todos los productos vegetales.
clorfenos-etil	diclorofosfato de O,O-dietilo y de S-(13,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-il)etilo.	2,00: frutos cítricos, melocotón, albaricoque 1,00: uva. 0,50: los demás frutos y hortícolas (excepto patata). 0,05: los demás productos vegetales.

Nombre común y definición del residuo	Nombre químico	Contenido máximo en productos vegetales(1) expresados en mg./kg. (p.p.m.)
azufre	azufre	50,00: todos los productos vegetales.
barban (3) (residuo: ver clorprofaen).	N-(3-clorofenil)carbato de 4-cloro-2-butilino.	(ver clorprofaen).
benfluralina	N-butil-N-etil-2,6-dinitro-4-trifluoroetilaminina.	0,02: ajo, lechuga, tabaco, alfalfa y lentejas 0,01: los demás productos vegetales.
benazolo (residuo: ver carbendazim).	1-(butilcarbamoil)benzimidazol-2-ilcarbato de etilo.	(ver carbendazim)
bifenoxin	ciclopropanocarbonilato de 3-(2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propenil)-2,2-dimetil-(2-etil-(1,1'-bifenil)-3-il)etilo.	0,02: semilla de algodón. 0,01: los demás productos vegetales.
binapacril	3,3-dimetilacrilato de (6-sec-butil-2,4-dinitrofenilo).	0,30: frutas y hortalizas (excepto las de bulbo, tuberculo y raíz). 0,05: los demás productos vegetales.
bromofos-etil	fosfato de 0,0-dietilo y de 0-(4-bromo-2,5-diclorofenilo).	0,50: frutas y hortalizas (excepto patata). 0,05: los demás productos vegetales.
bromopropilato	4,4-dibromobencilato de isopropilo.	3,00: frutas cítricas, plátano, lupulo y le. 2,00: frutas de hueso, de pepita, uva y fresa. 1,00: hortalizas (excepto patata). 0,05: los demás productos vegetales.
bromo de etilo	bromocetano	0,10: todos los productos vegetales, a partir del momento en que se ofrecen para el consumo.
bufuron (3) (residuo: ver nonilauron).	N-(4-clorofenil)-N-etil-N-(1-etil)-2-propinilurea.	(ver nonilauron)
carbaryl	N-etilcarbato de 1-naftilo	5,00: frutas cítricas. 3,00: frutas de hueso y pepita, uva, coles, hortalizas de hoja, alfalfa y otras forrajeras. 0,10: patata. 1,00: los demás productos vegetales.
carbendazim (residuo: suya de carbendazim, benazolo y etil-tiofanato, expresado como carbendazim).	benzimidazol-2-ilcarbato de etilo	7,00: frutas cítricas. 5,00: uva y otras bayas, frutas de hueso y pepita y hortalizas de hoja. 3,00: patata. 2,00: otras hortalizas (excepto las de raíz). 1,00: otras frutas. 0,50: granos de cereales. 0,10: los demás productos vegetales.

Nombre común y definición del residuo	Nombre químico	Contenido máximo en productos vegetales(1) expresados en mg./kg. (p.p.m.)
cianazina	2-(4-cloro-6-etilamino-1,3,5-triazin-2-ilamino)-2-etilpropionitrilo.	0,05: todos los productos vegetales.
ciflutrin	2,2-dimetil-3-diclorovinil-tetras-trans)-ciclopropanocarbonilato de alfa-ciano-3'-fenol-4'-fluorobencilo.	0,50: lechuga. 0,20: frutos de hueso y pepita y hortalizas de fruto. 0,02: los demás productos vegetales.
cipermetrin (residuo: suya de sus isómeros, incluido el alfa-cipermetrin).	(RS)-cis,trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarbonilato de (RS)-alfa-ciano-3-fenolbencilo.	5,00: alfalfa, forrajes y paja de cereales. 2,00: frutas cítricas y espinacas. 1,00: frutos de hueso, de pepita y de baya y otras hortalizas (excepto las de raíz, tuberculo y bulbo). 0,10: hortalizas de bulbo. 0,05: los demás productos vegetales.
clorpiralida	ácido 3,6-dicloropiridin-2-carboxílico	1,00: paja de cereales. 0,50: granos de cereales, remolacha y forraje de remolacha. 0,01: los demás productos vegetales.
clorbensido (3) (residuo: suya de clorbensido, su sulfonido y su sulfona).	sulfuro de 4-clorobencilo y de 4-clorofenilo.	2,00: frutas y hortalizas (excepto patata). 0,05: los demás productos vegetales.
clorbuten (3) (residuo: ver clorprofaen).	N-(3-clorofenil)carbato de 1-etil-2-propinilo.	(ver clorprofaen).
clordano (3) (residuo: suya de sus isómeros cis y trans y oxclordano).	1,2,4,5,6,7,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-1,7-endo-nelanoindano.	0,05: especias, le y semillas. 0,02: granos de cereales. 0,01(2): los demás productos vegetales.
clorfenoson	4-clorofenil-4-clorobenzenosulfonato.	1,50: frutas y hortalizas (excepto patata). 0,05: los demás productos vegetales.
clorfeninfos (residuo: suya de sus isómeros E y Z).	fosfato de dietilo y de 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)vinilo.	1,00: frutas cítricas. 0,50: ajo, perejil y hortalizas de bulbo, de raíz y de tuberculo (excepto patata). 0,10: las demás hortalizas. 0,05: los demás productos vegetales.
cloridazona	5-imino-4-cloro-2-fenilpiridazin-3(2H)-ona	0,50: forraje de remolacha. 0,10: remolacha, espinacas y acelgas. 0,05: los demás productos vegetales.
clorocual (residuo: suya de clorocual y de su cloruro, expreso. como son clorocual).	ion 2-(cloroetil)triacetilamonio.	10,00: paja de cereales. 3,00: avena, centeno y pera. 1,00: trigo, uva y pasas. 0,05: los demás productos vegetales.

Nombre común y definición del residuo	Nombre químico	Contenido máximo en productos vegetales(1) expresados en ug./kg. (p.p.m.)
clorobencilato (3)	4,4'-diclorobencilato de etilo.	2,00: frutas (excepto las de cascara) y hortalizas (excepto patata). 0,20: frutos de cascara. 0,05: los demás productos vegetales.
cloroxuron	3-(4-(4-clorofenil)fenil)-1,1-dietilurea.	0,20: frutas y hortalizas (excepto patata). 0,05: los demás productos vegetales.
clorprofan (residuo: suma de clorprofan, clorbutan y barban, expresados como 3-clorofenilina).	N-(3-clorofenil)carbamato de isopropilo.	0,10: aplo, zanahoria, chirivía, perillajo y perejil. 0,05: los demás productos vegetales (excepto la patata). (patata: ver profan).
clortalonil	tetracloroisoftalonnitrilo.	1,00: tomate, berenjena, aplo y fresa. 0,50: frutos de hueso y granos de leguminosas. 0,20: zanahoria y granos de cereales. 0,10: hortalizas de bulbo. 0,05: patata. 0,01: los demás productos vegetales.
cobre inorgánico (residuo: suma de los compuestos inorgánicos del cobre, expresado como elemento cobre).	comprende el cobre en forma de óxido e hidróxido y los carbonatos, oxicloruros y sulfatos de cobre, monocuprícos y cuprocíclicos.	20,00: frutas y hortalizas. 10,00: los demás productos vegetales.
DDT (3) (residuo: suma de pp'-DDT, op'-DDT, pp'-DDE y pp'-DDE).	1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano.	1,00: especias, café, té y sielares. 0,10: frutas y hortalizas (excepto patata). 0,05(2): los demás productos vegetales.
deanton-S-etil (3) (residuo: suma de deanton-S-etil, deanton-S-etilsulfona y oxideanton-etil, expresados como deanton-S-etil).	ti fosfato de 0,0-dietilo y de 5-(2-etiltioetil)lo.	1,00: ciruela, naranja y melocotón. 0,40: los demás frutos y hortalizas (excepto patata y zanahoria). 0,10: remolacha azucarera. 0,05: los demás productos vegetales.
deanton-S-etilsulfona (residuo: ver deanton-S-etil)	ti fosfato de 0,0-dietilo y de 5-(2-etiltiosulfonietil)lo.	(ver deanton-S-etil)
diatilo (residuo: suma de diatilo y triatilo, expresado en triatilo).	N,N-disisopropilillocarbamato de 5-(2,3-dicloroetil)lo.	0,10: todos los productos vegetales.
disulfos	disulfosfato de 0,0 dietilo y de 5-(2 cloro-1-fluoroetil)lo.	3,00: frutas cítricas. 2,00: naranja y semilla de algodón. 0,01: los demás productos vegetales.

Nombre común y definición del residuo	Nombre químico	Contenido máximo en productos vegetales(1) expresados en ug./kg. (p.p.m.)
diazinon	ti fosfato de 0,0-dietilo y de 0-(2-isopropil-6-etil-4-piridinil)lo.	1,00: aceituna y aceite de oliva. 0,50: los demás frutos (excepto las de cascara) y hortalizas (excepto patata). 0,05: los demás productos vegetales.
diclofluanido	N-diclorofluorocetililo-N',N'-di-etil-N-fenilsulfonido.	10,00: lechuga, uva y otras bayas. 5,00: los demás frutos y hortalizas (excepto patata). 0,10: los demás productos vegetales.
diclorprop (residuo: suma de diclorprop, sus ésteres y sus sales, expresados como diclorprop).	ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)-propionico	0,20: paja y forraje de cereales. 0,05: los demás productos vegetales.
diclorvos	fosfato de dietilo y de 2,2-diclorovinilo.	2,00: granos de cereales. 0,10: los demás productos vegetales.
dicufol (residuo: suma de los isómeros op'-dicufol y pp'-dicufol).	2,2,2-tricloro-1,1-bis(4-clorofenil)etano.	5,00: té y sielares. 2,00: frutas. 0,50: hortalizas (excepto patata). 0,05: los demás productos vegetales.
dicual (residuo: suma de dicual y de su dibromuro, expresado como ion dicual).	ion 1,1'-etileno-2,2'-bipiridililo.	0,50: semilla de algodón. 0,10: hortalizas. 0,05: los demás productos vegetales.
aldrin (3) (residuo: ver aldrin)	1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,8,8a-octahidro-1,4-endo-5,8-oxo-diacetononftaleno.	(ver aldrin).
diacepiperato	1-carbonato de 5-(1-acetil-fenil)-1-piperidina.	0,20: paja de arroz. 0,01: los demás productos vegetales.
diacilpín	1,1,4,4-tetraóxido de 2,3-dihidro-5,6-dietil-1,4-ditilo.	0,20: semilla de algodón. 0,10: los demás productos vegetales.
diacloalo	disulfosfato de 0,0-dietilo y de 5-(N-acetilcarbamoyl)etilo.	1,00: frutas, hortalizas (excepto patata) y forraje de remolacha. 0,20: granos de cereales y remolacha azucarera. 0,05: los demás productos vegetales.
diabufon	carbonato de 2-sec-butil-4,6-dinitrofenilo y de isopropilo.	1,00: frutas y hortalizas de fruto. 0,10: grano de judías y semilla de algodón. 0,05: los demás productos vegetales.
dinoseb (3) (residuo: suma de dinoseb y su acetato, expresado como dinoseb).	6-sec-butil-2,4-dinitrofenol.	0,05: todos los productos vegetales.

Nombre común y definición del residuo	Nombre químico	Contenido máximo en productos vegetales(1) expresados en mg./kg. (p.p.m.)
diazotion (3) residuo: suma de sus isómeros (cis y trans)	bis(ditioposfato de 0,0-dietilo de S,S'-1,4-dioxano-2,3-ditilo).	3,00: frutos cítricos. 0,40: uva. 0,20: los demás productos vegetales.
ditiocarbamatos residuo: suma de ditiocarbamatos, lirano y pelirano, expresado como sulfuro de carbono.	sales metálicas de los éster-bis-ditiocarbamatos y dietil-ditiocarbamatos.	4,00: uva y fresa. 3,00: los demás frutos y hortalizas (excepto patata). 0,20: los demás productos vegetales.
diuron residuo: suma de diuron, linuron y neburon, expresado como 3,4-dicloroanilina.	N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dietilurea.	1,00: esparago. 0,50: zanahoria. 0,20: frutos cítricos, maíz y semillas de girasol. 0,10: los demás frutos y hortalizas, alfalfa y semillas de algodón. 0,05: los demás productos vegetales.
edrina	acetato de dodecilguanidina.	1,00: frutas. 0,20: los demás productos vegetales.
endosulfan. residuo: suma de sus isómeros alfa y beta y del sulfato de endosulfan.	3-oxido de 6,7,8,9,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-septano-2,4,3-benzodioxoalopina.	4,00: té y similares. 1,00: frutas y hortalizas (excepto las de raíz y patata), y semillas oleaginosas. 0,20: hortalizas de raíz y maíz. 0,10: los demás productos vegetales.
endrin (3) residuo: suma de endrin y delta-celcon-cenil.	1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-endo-5,8-endo-dioxanonaftaleno.	0,10: especias, té y similares. 0,01(2): los demás productos vegetales.
etilfluralina	N-etil-N-(metilalil)-2,6-dinitro-4-trifluoroetilaminilina.	0,05: judía, soja, pimiento y maíz. 0,02: los demás productos vegetales.
fenamifos residuo: suma de fenamifos, su sulfonido y su sulfato, expresado como fenamifos.	N-isopropilfosforamidato de 0-etilo y de 0-(1-etil-4-etilbifenil).	0,20: cítricos y patata. 0,10: plátano, uva, tomate, pimiento y judías verdes. 0,05: ajo, cebolla, cucurbitáceas, semilla de algodón y remolacha. 0,02: los demás productos vegetales.
fenclerfos (3)	bisfosfato de 0,0-dietilo y de 0-(2,4,5-triclorofenilo).	0,01: todos los productos vegetales.
fencloran (3) residuo: suma de su hidróxido, su acetato y su cloruro, expresados como hidróxido de fencloran.	compuestos de trifenilmetano (hidróxido, acetato y cloruro).	1,00: apio. 0,10: zanahoria. 0,05: los demás productos vegetales.

Nombre común y definición del residuo	Nombre químico	Contenido máximo en productos vegetales(1) expresados en mg./kg. (p.p.m.)
fenitroton	isofosfato de 0,0-dietilo y de 0-(1-etil-4-nitrofenilo).	2,00: frutos cítricos. 1,00: melocotones. 0,50: los demás frutos y hortalizas (excepto patata). 0,05: los demás productos vegetales.
fenpropionof	(+)-cis-4(3-(4-tert-butilfenil)-2-netilpropil)-2,6-dietilisorfolina.	1,00: paja de cereales. 0,20: granos de cereales. 0,05: los demás productos vegetales.
fenvalerato	3-etilbutirato de alfa-ciano-3-fenoxibencil(1R,5)-2-(1-clorofenilo).	10,00: alfalfa. 5,00: maíz, sorgo y forrajes de remolacha. 2,00: frutos cítricos, de hueso y de pepita. 1,00: uva. 0,05: los demás productos vegetales.
ferbam residuo: ver ditiocarbamatos.	tris(N,N-dietil)ditiocarbamato de hierro.	(ver ditiocarbamatos).
foronilom	ditioposfato de 0,0-dietilo y de 6-(4-fenil-N-etilcarbamoil)etilo.	0,20: frutos cítricos. 0,10: los demás productos vegetales.
fosfacidon residuo: suma de sus isómeros E y Z,	fosfato de dietilo y de 2-cloro-2-(1N,N-dietilcarbamoil)-1-etilvinilo.	0,40: frutos de pepita. 0,15: los demás frutos y hortalizas (excepto patata). 0,05: los demás productos vegetales.
fosfuro de aluminio residuo: ver fosfuro de hidrógeno.	fosfuro de aluminio.	(ver fosfuro de hidrógeno)
fosfuro de hidrógeno residuo: suma de fosfuros, expresado como fosfuro de hidrógeno	fosfuro de hidrógeno (fosfacina o fosfina).	0,10: granos de cereales. 0,01: los demás productos vegetales, secos o desecados, y sus transformados (a partir del momento en que se ofrecen para el consumo).
fosfuro de magnesio residuo: ver fosfuro de hidrógeno	fosfuro magnésico.	(ver fosfuro de hidrógeno).
flotocarb	N,N'-dicitil-N,N'-ditiocarbamato de 0-n-butil-0'-(2,2-dietil-2,3-dicibenzofuran-7-ilol).	0,05: todos los productos vegetales.
gamma-HCH (lindano)	(ver lindano)	(ver lindano)
glifosinato residuo: suma de glifosinato y de su sal amónica, expresado como equivalente ácido	ácido (3-aminocarbonopropil)actilfosfínico.	0,05: frutas, hortalizas y granos de cereales. 0,01: los demás productos vegetales.

Nombre común y definición del residuo	Nombre químico	Contenido máximo en productos vegetales(1) expresados en mg./kg. (p.p.m.)
MCH (3) (residuo: sus isómeros del MCH, excepto el grupo-MCH).	1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano (mezcla de isómeros con arnos del 99% de isómero gamma).	0,10: especias, té y similares. 0,02(2): los demás productos vegetales.
heptacloro (3) (residuo: sus isómeros de heptacloro y su epóxido)	1,1,1,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-endo-nelanoindeno.	0,10: especias, té y similares. 0,01(2): los demás productos vegetales.
hexaclorobenceno (3)	1,2,3,4,5,6-hexaclorobenceno.	0,05: granos de cereales y semillas de oleaginosos. 0,01(2): los demás productos vegetales.
hexitiazol	trans-5-(4-clorofenil)-N-ciclohexil-4-metil-2-oxotiazolidina-3-carboxilato.	1,00: frutos cítricos. 0,50: los demás frutos y plántano. 0,10: cucurbitáceas. 0,05: los demás productos vegetales.
isatril	1-(2-(2,4-diclorofenil)-2-(2-propenil)oxietil)-1H-izadazol.	5,00: cítricos, frutos de pepita y cucurbitáceas. 2,00: plátano, aguacate y otros frutos subtropicales de piel no comestible. 0,50: los demás hortalizas de fruto. 0,05: los demás productos vegetales.
iprodiona	1-isopropilcarbamoil-3-(3,5-diclorofenil)hidantoína.	10,00: frutos de hueso y pepita, uva, fresa y hortalizas de hoja. 5,00: frutos de piel no comestible y hortalizas de fruto. 1,00: hortalizas de raíz y bulbo. 0,10: los demás productos vegetales.
isofenfos (residuo: sus isómeros de isofenfos y su análogo oxigenado, expresado como isofenfos).	isopropilfosforamidato de O-etilo y de O-2-isopropoxycarbonilfenilo.	0,10: remolacha y otras hortalizas (excepto raíz dulce, patata y demás hortalizas de raíz y de bulbo). 0,05: patata. 0,01: los demás productos vegetales.
isoprotazano	ácido (5-amino-2-metil-6-(2,3,4,5,6-pentahidrociclohexano)tetrahidropirran-3-il)amino-alfa-aminocético.	0,05: todos los productos vegetales.
lindano	gamma-1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano	2,00: hortalizas de hoja. 1,00: frutos (excepto las de hueso y uva) y hortalizas (excepto tomate, zanahoria y patata). 0,50: frutos de hueso, uva, tomate, granos de cereales, especias, té y similares. 0,10: los demás productos vegetales.
diuron (residuo: ver diuron)	N ¹ -(3,4-diclorofenil)-N-metil-N-urea.	(ver diuron).
salitron	diltofosfato de O,O-dietilo y de S-(1,2-dietoxycarbonil)etilo.	0,00: granos de cereales. 4,00: mandarinas. 3,00: otros frutos cítricos, frutos de hueso, aceituna, hortalizas (excepto las de tubérculo y raíz) y forrajes. 0,50: los demás productos vegetales.

Nombre común y definición del residuo	Nombre químico	Contenido máximo en productos vegetales(1) expresados en mg./kg. (p.p.m.)
mancozeb (residuo: ver dilto-carbato).	etilenbis(dilto-carbato) de zinc y manganeso.	(ver dilto-carbato).
maneb (residuo: ver dilto-carbato).	etilenbis(dilto-carbato) de manganeso	(ver dilto-carbato)
metarbo	diltofosfato de O,O-dietilo y de S-(N-etoxycarbonil-N-etilcarbamoil) etilo.	2,00: cítricos. 0,20: los demás frutos. 0,05: los demás productos vegetales.
metaldofos	tiofosforamido de O,S-dietilo.	5,00: lupulo (seco). 0,50: frutos cítricos. 0,20: frutos de hueso y pepita, tomate y plántano. 0,05: ajo, remolacha, grano de maíz y semilla de algodón. 0,01: los demás productos vegetales.
metil-tiofanato (residuo: ver carbendazim).	4,4-(2-fenileno)bis(3-tiofanato) de dietilo.	(ver carbendazim).
metilcarb (residuo: sus isómeros de metilcarb, su sulfonido y su sulfona, expresados como metilcarb)	N-metilcarbamoil de 3,5-dimetil-4-oxo-1,2,4-tiazoleno.	0,20: hortalizas. 0,05: los demás productos vegetales.
metiram (residuo: ver dilto-carbato)	complejo de etilenbis(dilto-carbato) de zinc y de disulfuro de bis(N,N-dietil-dilto-carbatoil).	(ver dilto-carbato)
metopreno	(E,E)-(R,S)-11-oxo-3,7,11-tris(1,1,1,1-tetrafluoro-2,4-dioxano) de isopropilo.	1,00: tabaco. 0,01: los demás productos vegetales.
metoxicloro	1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-metoxifenil)etano.	10,00: frutos y hortalizas (excepto patata), forraje de remolacha, especias, té y similares. 2,00: granos de cereales. 1,00: los demás productos vegetales.
metolito	N,N-hexaetilen(dilto-carbato) de S-etilo	0,10: paja de arroz. 0,05: arroz. 0,01: los demás productos vegetales.
monocrofos	fosfato de dietilo y de cis-1-metil-2-(N-metil-carbamoil)vinilo.	1,00: lupulo (seco). 0,20: frutos. 0,10: semilla de algodón. 0,05: granos de maíz y sorgo. 0,02: los demás productos vegetales.
monolinuron (residuo: sus isómeros de monolinuron, buturon y monuron, expresado en 4-cloroanilina).	N ¹ -(4-clorofenil)-N-metil-N-urea	0,50: esparago. 0,20: los demás hortalizas (excepto patata). 0,05: patata. 0,02: los demás productos vegetales.

Nombre común y definición del residuo	Nombre químico	Contenido máximo en productos vegetales(1) expresados en mg./Kg. (p.p.m.)
monuron (3) (residuo: ver monolinuron)	N'-(4-clorofenil)-N,N-dietilurea.	(ver monolinuron).
diuron (3) (residuo: ver diuron)	N'-(3,4-diclorofenil)-N-butil-N-etilurea.	(ver diuron)
omeleato	fosfato de O,O-dietilo y de S-(N-etil)carbamato de etilo.	0,10: frutos de hueso, endivia, alcachofa y espinacas. 0,20: los demás frutos y hortalizas (excepto las de raíz y bulbo y patata). 0,10: los demás productos vegetales.
ortofenifenato sódico (residuo: ver ortofenifenol).	2-fenifenato de sodio.	(ver ortofenifenol)
ortofenifenol (residuo: suma de ortofenifenol y ortofenifenato sódico, expresado como ortofenifenol).	2-fenifenol.	12,00: frutos cítricos. 10,00: melones, pera y manzanas. 0,10: los demás productos vegetales.
oxasilo (residuo: suma de oxasilo y su oxima, expresado como oxasilo)	N,N-dietil-2-oxilcarbamato de etilo-2-(6-cilil)acetato.	3,00: frutos cítricos. 2,00: hortalizas, cucurbitáceas y solanáceas de fruto. 1,00: paja (cañamo) y tabaco. 0,20: patata. 0,10: patata, remolacha y semilla de algodón. 0,05: los demás productos vegetales.
oxideston-etil. (ver deston-S-etil)	fosfato de O,O-dietilo y de S-(2-etil)ulfonil-etil.	(ver deston-S-etil).
oxifluorfen	2-cloro-1-(3-etoxi-4-nitrofenil)-4-(trifluorometil)benzono.	0,05: todos los productos vegetales.
paracual (residuo: suma de paracual y dicloruro de paracual, expresado como paracual).	1,1'-di-etil-4,4'-bipiridilio.	0,05: todos los productos vegetales.
paralson	fosfato de O,O-dietilo y de O-(4-nitrofenil).	0,50: frutos y hortalizas (excepto patata). 0,05: los demás productos vegetales.
paralson-etil	fosfato de O,O-dietilo y de O-(4-nitrofenil).	0,20: frutos y hortalizas (excepto patata). 0,10: los demás productos vegetales.
pentonazol	1-(2-(7,4-diclorofenil)-n-propil)-1H-1,2,4-triazol.	0,20: frutos de hueso y de pepita, uva, fresa y hortalizas (excepto patata). 0,02: los demás productos vegetales.

Nombre común y definición del residuo	Nombre químico	Contenido máximo en productos vegetales(1) expresados en mg./Kg. (p.p.m.)
permetrin (residuo: suma de sus isómeros).	(1RS)-cis,trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarbónico de 3-fenoxibenzoato.	20,00: lupulo (seco) 10,00: alfalfa (seca) 1,00: frutos y hortalizas de fruto. 0,50: semillas de algodón y de girasol. 0,05: patata, remolacha, granos de maíz y sorgo y semillas de soja y colza. 0,01: los demás productos vegetales.
piretrinas (residuo: suma de piretrinas I y II, cinerinas I y II, y jasconinas I y II).	ésteres de los ácidos piretrico y crisantémico con piretrona, cinerona y jasonona.	3,00: granos de cereales. 1,00: frutos, hortalizas y granos de leguminosas. 0,50: los demás productos vegetales.
procloraz (residuo: suma de procloraz y de sus acetatos que contienen 2,4,6-triclorofenol, expresado como procloraz).	N-propil-N-(2-(2,4,6-triclorofenil)carbamato)imidazol.	5,00: frutos cítricos, patata y otros frutos subtropicales de piel no comestible. 2,00: champiñón. 0,10: granos de cereales. 0,01: los demás productos vegetales.
profen (residuo: suma de profen y clorprofen, expresado como profen).	N-fenilcarbamato de isopropilo.	5,00: patata lavada. 0,50: patata gelada.
profenofos	fosfato de O-(4-bromo-3-clorofenil), de O-etilo y de S-propilo.	0,50: forraje de maíz y paja de leguminosas. 0,05: granos de maíz y de leguminosas y semilla de algodón. 0,02: los demás productos vegetales.
propomer	N-etilcarbamato de 2-isopropifenilo	3,00: frutos y hortalizas (excepto patata). 1,00: forrajes. 0,05: los demás productos vegetales.
quinometionato	6-etil-1,3-ditioleil,5-biquinonolin-2-ona.	0,30: frutos y hortalizas (excepto patata). 0,02: los demás productos vegetales.
TEPP (3)	pirfosfato de tetraetilo.	0,01(2): todos los productos vegetales.
tiabendazol	2-(4-tiazolil)benzimidazol.	6,00: cítricos. 4,00: patata lavada. 3,60: patata, fresa y frutos de pepita. 2,00: cereza y lechuga. 0,10: los demás productos vegetales.
tiófano (residuo: suma de tiófano, su sulfonido y su sulfona, expresado como tiófano).	O-etilcarbamato de 3,3-dietil-1-etil-2-butanona.	0,10: patata y forrajes de maíz y de remolacha. 0,05: remolacha y grano de maíz. 0,02: los demás productos vegetales.
tiroz (residuo: ver ditio-)	disulfuro de bis(N,N-dietil)carbamato.	(ver ditio-)

Nombre común y denominación del residuo	Nombre químico	Contenido máximo en productos vegetales (1) expresados en mg./kg. (p.p.m.)
Toxafeno (3)	2,2-diacetil-3-metilen-metoxiano clorado, con 67-67% de cloro (ca-fenclor o carfenos policlorados).	0,10(2): todos los productos vegetales.
trialato (residuo: ver dialato)	N,N-diisopropililicarbato de S-(2,3,3-triclorobalilo).	Ver dialato)
triaclorfon	2,2,2-tricloro-1-hidro-etilfosfonato de diacetilo.	1,50: frutos de pepita. 0,50: las demás frutas y hortalizas (excepto patata). 0,10: las demás productos vegetales.
vandofen (residuo: suao de vandofen, su sulfonido y su sulfona).	tiofosfato de 0,0-diacetilo y de S-2-(1-(N-metilcarbamil)etil)etilo	0,50: frutos de pepita. 0,05: las demás productos vegetales.
zinob (residuo: ver ditiocarbato).	etilenditiocarbato de zinc.	(ver ditiocarbato)
ziram (residuo: ver ditiocarbato).	bis(N,N-dietalditiocarbato) de zinc	(ver ditiocarbato).