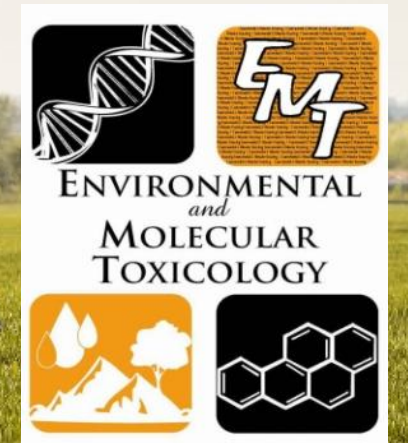
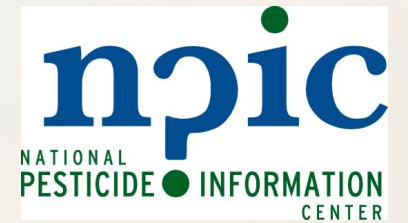


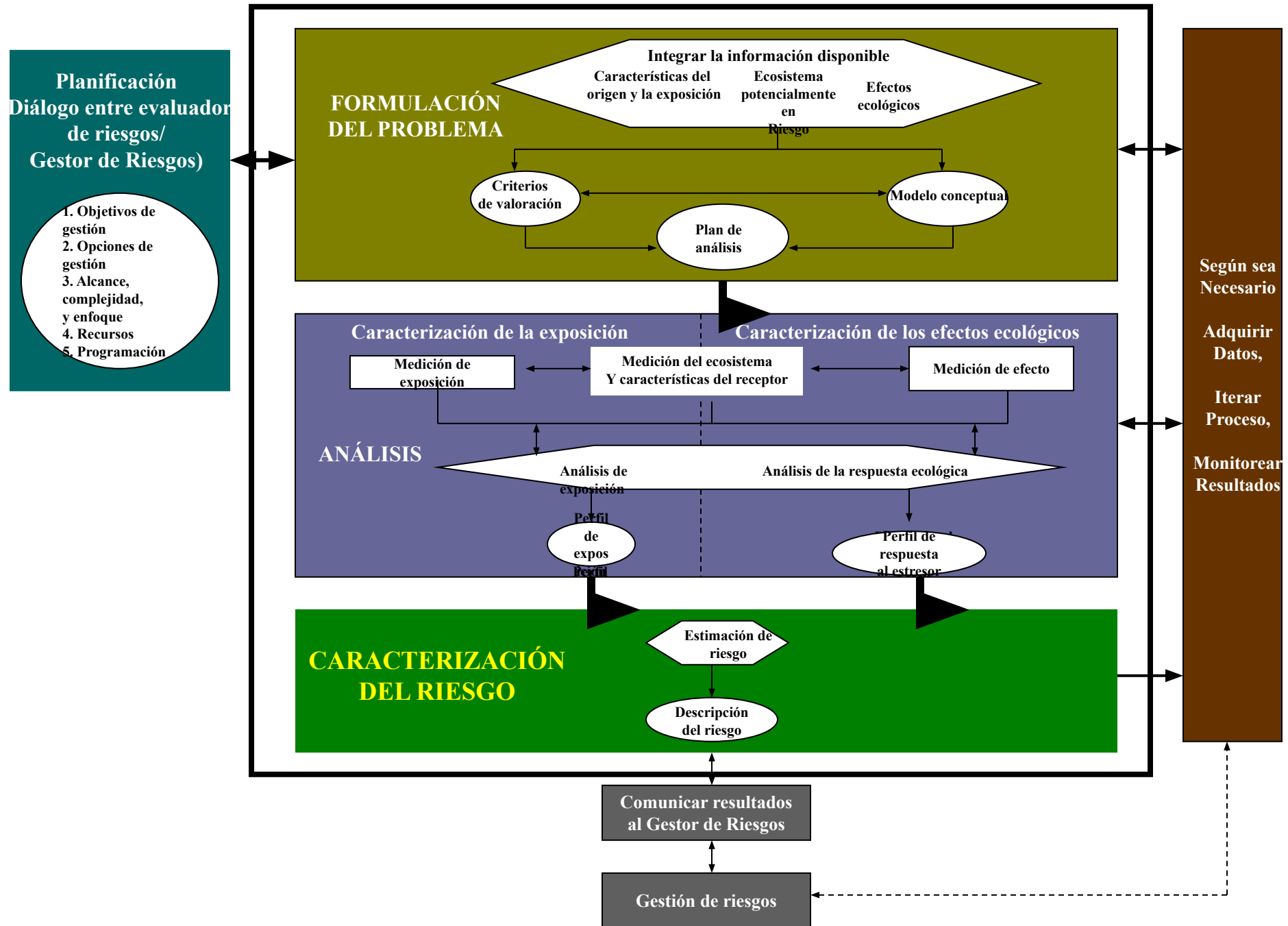


Propiedades de los plaguicidas y su destino ambiental

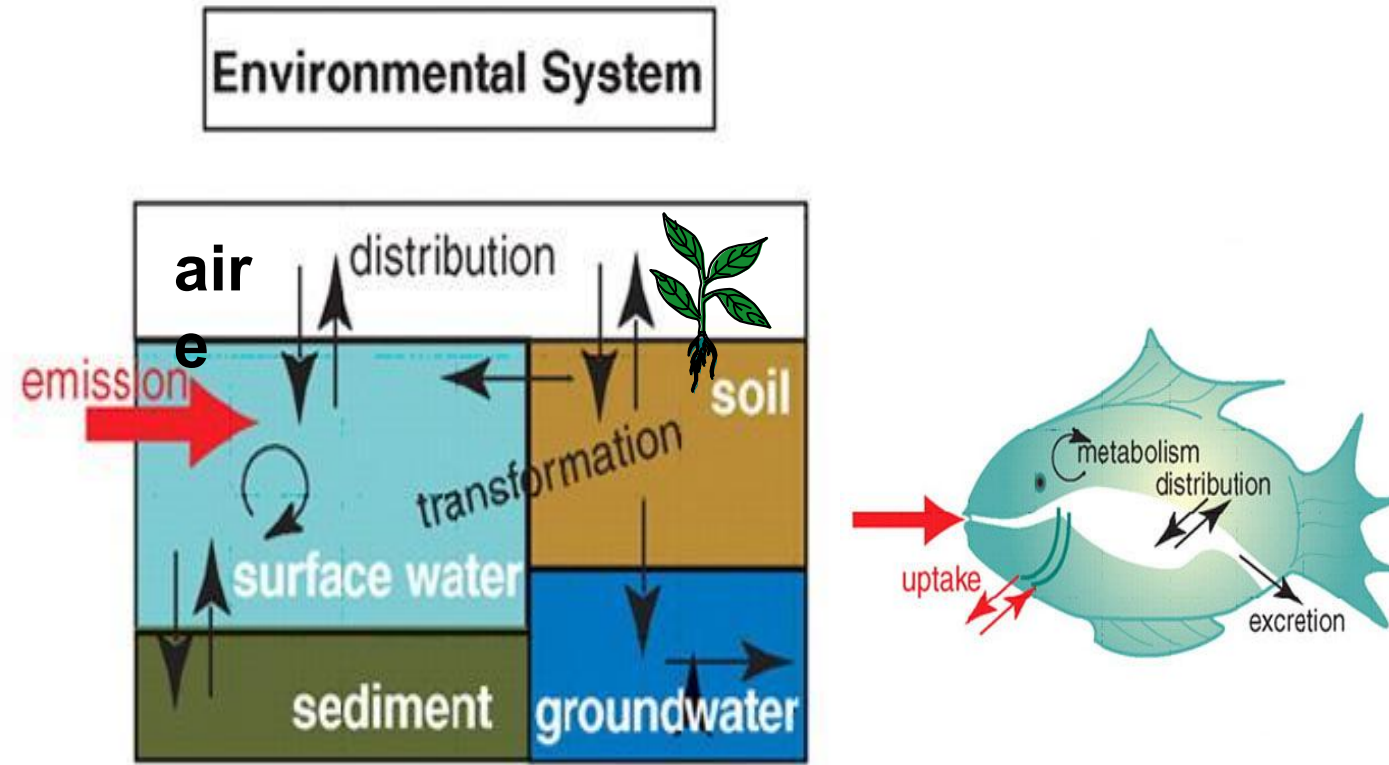
Jeffrey Jenkins, Profesor Emérito
Toxicología ambiental y molecular
Oregon State University



MARCO PARA LA EVALUACIÓN DE RIESGOS ECOLÓGICOS



Destino químico → Exposición → Biodisponibilidad



Adaptado de RP Schwarzenbach et al., Science 313, 1072-1077 (2006)

THIRD EDITION



ENVIRONMENTAL **ORGANIC** CHEMISTRY

René P. Schwarzenbach
Philip M. Gschwend
Dieter M. Imboden



WILEY

Destino químico en el medio ambiente

Interacciones moleculares
(propiedades físico-químicas, reactividades)



Factores ambientales
(Temperatura, pH, intensidad de la luz, composición y fuerza de los iones,
actividad microbiana, materia orgánica natural, etc.)



Procesos ambientales
(por ejemplo, intercambio aire/agua, sorción/desorción, química,
transformación fotoquímica y biológica)

Destino químico en el medio ambiente



Procesos de transporte y mezcla



Comportamiento dinámico en un sistema
natural

(modelos matemáticos e investigaciones de campo)

Destino químico en el medio ambiente

Interacciones moleculares

Propiedades físico-químicas deseadas para los orgánicos (continuación):

Solubilidad en agua

Solubilidad orgánica

Presión de vapor (V_p)

Ley de Henry (K_H)

Constante de acidez (pK_a)

Partición octanol/agua (K_{ow})

Partición octanol/aire (K_{OA})

Sorción del suelo (K_d , K_{oc})*

*Para varios tipos de suelo.

Destino químico en el medio ambiente

Propiedades físico-químicas

Constante de la ley de Henry

La abundancia química en la fase gaseosa se expresa por su presión parcial, P_i .

La abundancia de la fase acuosa se expresa como concentración molar, C_w .

Por lo tanto:
$$K_H = \frac{P_i}{C_w} (\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Si P_i se expresa como moles por litro entonces K_H es *adimensional*.

Constante de la ley de Henry

La abundancia química en la fase gaseosa se expresa por su presión parcial, P_i .

La abundancia de la fase acuosa se expresa como concentración molar, C_w .

Por lo tanto:

Si P_i se expresa como moles por litro entonces K_H es *adimensional*.

$$K_H = \frac{P_i}{C_w} (\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$$

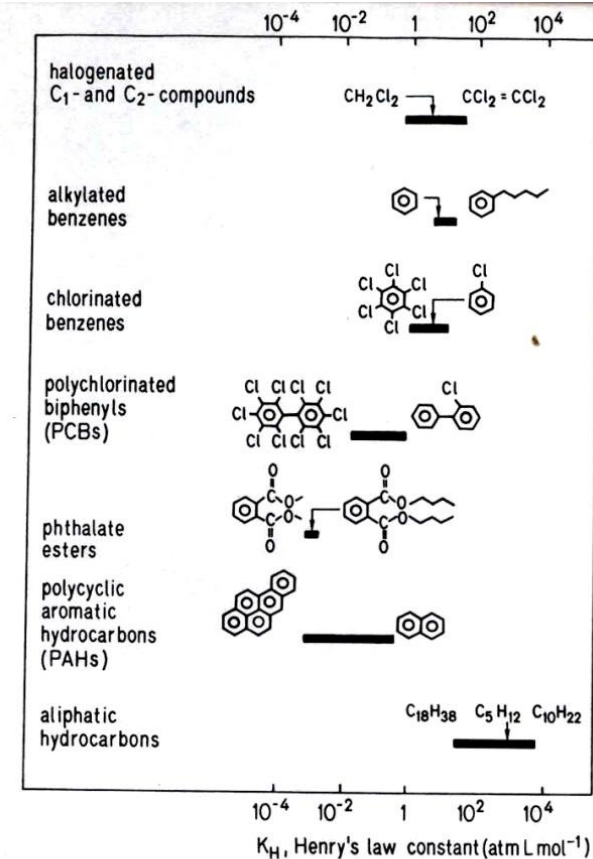


Figure 6.2 Ranges in Henry's Law constants (K_H) for some important classes of organic compounds.

Destino químico en el medio ambiente

Propiedades físico-químicas

Coeficiente de partición octanol-agua

Alrededor de 1900, los químicos comenzaron a utilizar n-octanol como sustituto de los organismos en el estudio de la absorción de productos farmacéuticos no polares.

Hoy en día, el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) se utiliza para estimar la partición de equilibrio de compuestos orgánicos no polares entre el agua y los organismos.

Destino químico en el medio ambiente

Propiedades físico-químicas

Coeficiente de partición octanol-agua

El K_{ow} también es directamente proporcional a la distribución entre el humus del suelo y otras fases orgánicas naturales.

Experimentalmente, el K_{ow} mide el comportamiento de partición de compuestos orgánicos entre dos líquidos inmiscibles: agua y octanol.

Destino químico en el medio ambiente

Propiedades físico-químicas

Coeficiente de partición octanol-agua

$$K_{ow} = \frac{C_s}{C_w} \text{ (mol} \cdot \text{L}_s^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}_w \text{)}$$

donde: C_s es la concentración en la fase orgánica

C_w es la concentración en el agua

K_{ow} es una constante de equilibrio *adimensional* .

$$\text{Log } P = \text{Log}_{10} (K_{ow})$$

Coeficiente de partición octanol-agua

$$K_{ow} = \frac{C_{oct}}{C_w} \text{ (quasi unitless)}$$

donde: C_s es la concentración en la fase orgánica

C_w es la concentración en el agua

K_{ow} puede ser grande, informado como $\log K_{ow}$ o $\log P = \log_{10} (K_{ow})$

- compuestos polares $K_{ow} < 10^3$ p. ej., etanol, benceno
- compuestos intermedios, por ejemplo, naftaleno, HCB
- Compuestos no polares de alto peso molecular (PM) $K_{ow} > 10^5$, p. ej., PCB, DDT

Destino químico en el medio ambiente

Propiedades físico-químicas

Coeficiente de partición octanol-aire

$$K_{OA} = \frac{C_s}{C_A} \text{ (mol} \cdot \text{L}_s^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}_A \text{)}$$

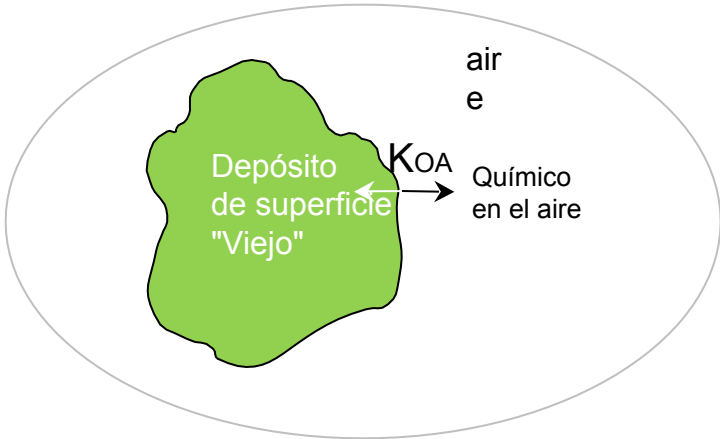
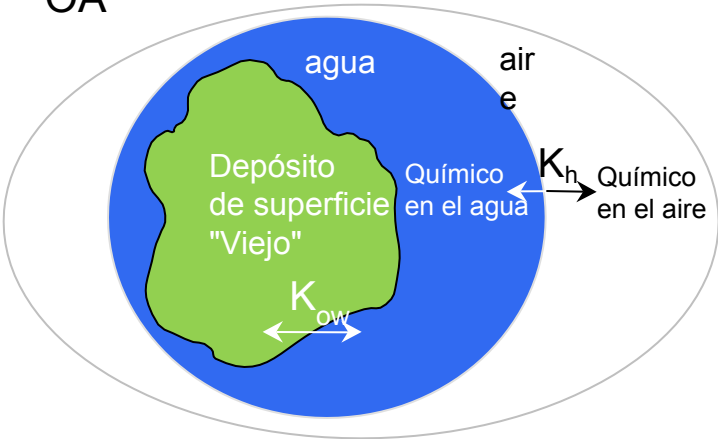
donde: C_s es la concentración en la fase orgánica

C_A es la concentración en el aire

K_{OA} es una constante de equilibrio *adimensional* .

K_{OA} se utiliza para estimar la partición entre plantas o partículas y la atmósfera.

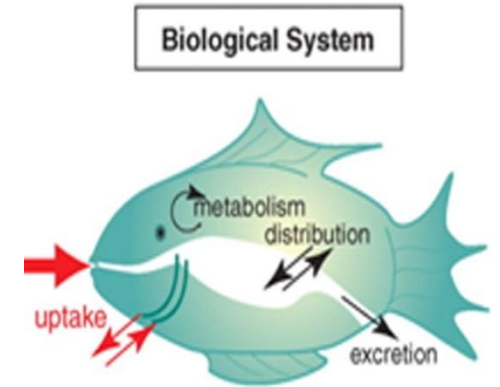
Fuerza de la fuente en función de la Ley de Henry (K_h) o Coeficiente de partición octanol-aire K_{OA}



Acumulación en la biota

- Bioacumulación
 - para todas las vías de exposición (partición del aire, agua, suelo, sedimento o ingestión)
 - la cantidad neta (después de la absorción, distribución, metabolismo y eliminación - ADME) de una sustancia química en un organismo
- Factor de bioacumulación (BAF): Relación entre la concentración de una sustancia química en un organismo y la concentración en el medio circundante y la ingestión.

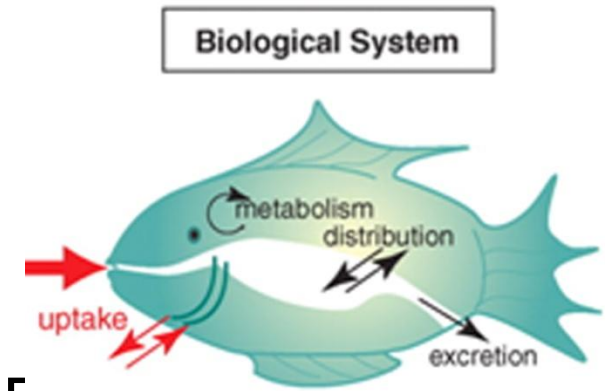
$$BAF = \frac{C_{\text{organism}}}{C_{\text{media}}}$$



Acumulación en la biota

- Bioconcentración: la cantidad neta (después de ADME en un organismo en el agua (absorción a través de la exposición al agua únicamente).
- Factor de bioconcentración (BCF): relación entre la concentración de una sustancia química en un organismo y su concentración en el agua.

$$BCF = \frac{C_{\text{organism}}}{C_{\text{water}}}$$



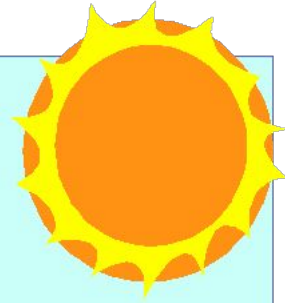
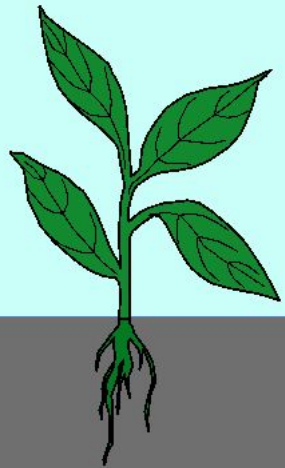
Acumulación en la biota

- Biomagnificación: Proceso mediante el cual una sustancia química se concentra cada vez más en niveles tróficos sucesivamente más altos de una cadena alimentaria o red alimentaria.
- Factor de biomagnificación (BMF): relación entre la concentración de una sustancia química medida en los tejidos de organismos en un nivel trófico y su concentración en los tejidos de organismos del nivel trófico inmediatamente inferior.

Destino de los plaguicidas en el suelo

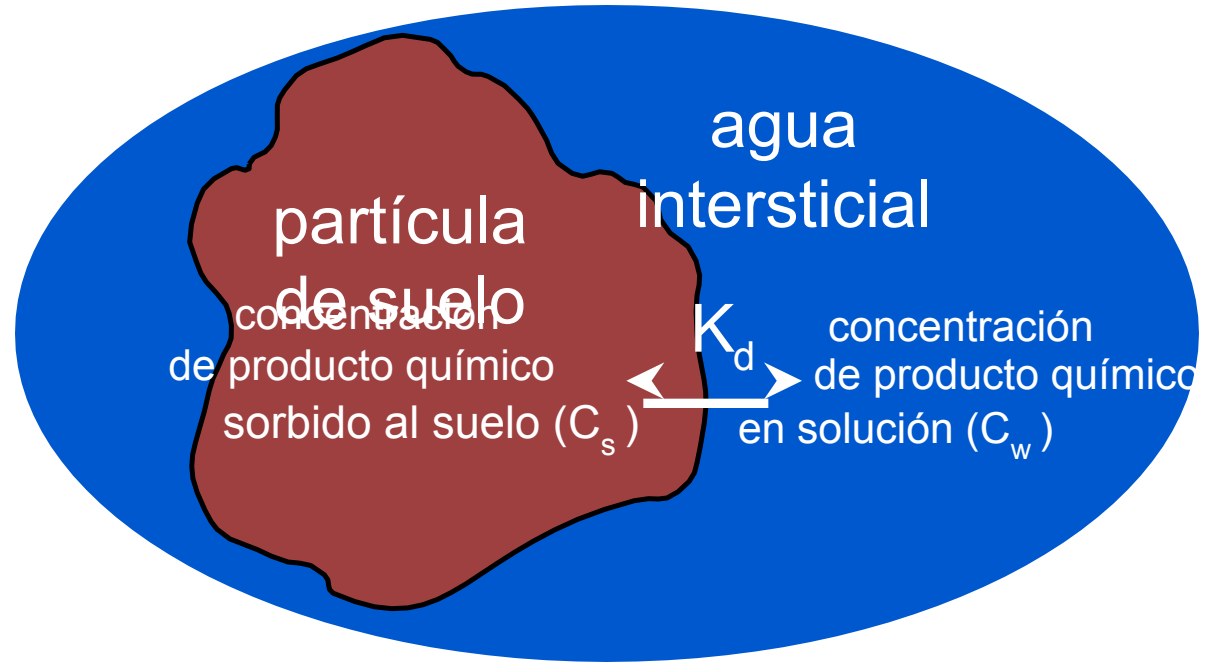


Sorción



Unión con suelo o partículas de sedimentos

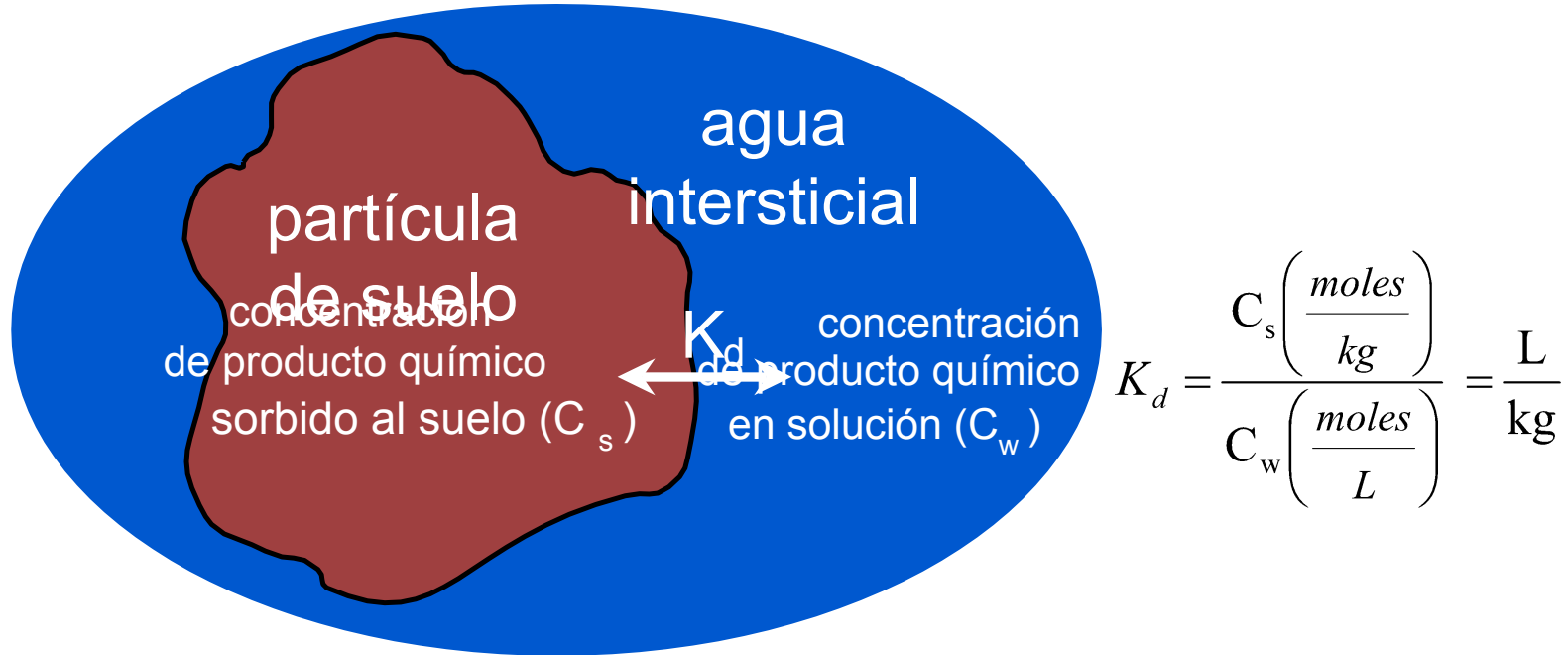
Sorción del suelo



La sorción implica un proceso de transferencia de fase de vapor o moléculas disueltas con fases sólidas adyacentes.

La sorción es extremadamente importante porque puede afectar drásticamente el destino químico en el medio ambiente (transporte y transformación).

Sorción a suelos/sedimentos



- K_d generalmente se aplica solo a concentraciones bajas y se trata como una constante.
- A menudo se observa sorción no lineal, por lo que se debe utilizar K_d con precaución.
- Para productos químicos hidrófobos (baja solubilidad en agua y alto K_{ow}) neutros, K_d está relacionada con la fracción de materia orgánica (o carbono) en los suelos y sedimentos (siguiente diapositiva)

Coeficiente de distribución del suelo K_d

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

Dónde: C_s = concentración en la fase sólida-suelo

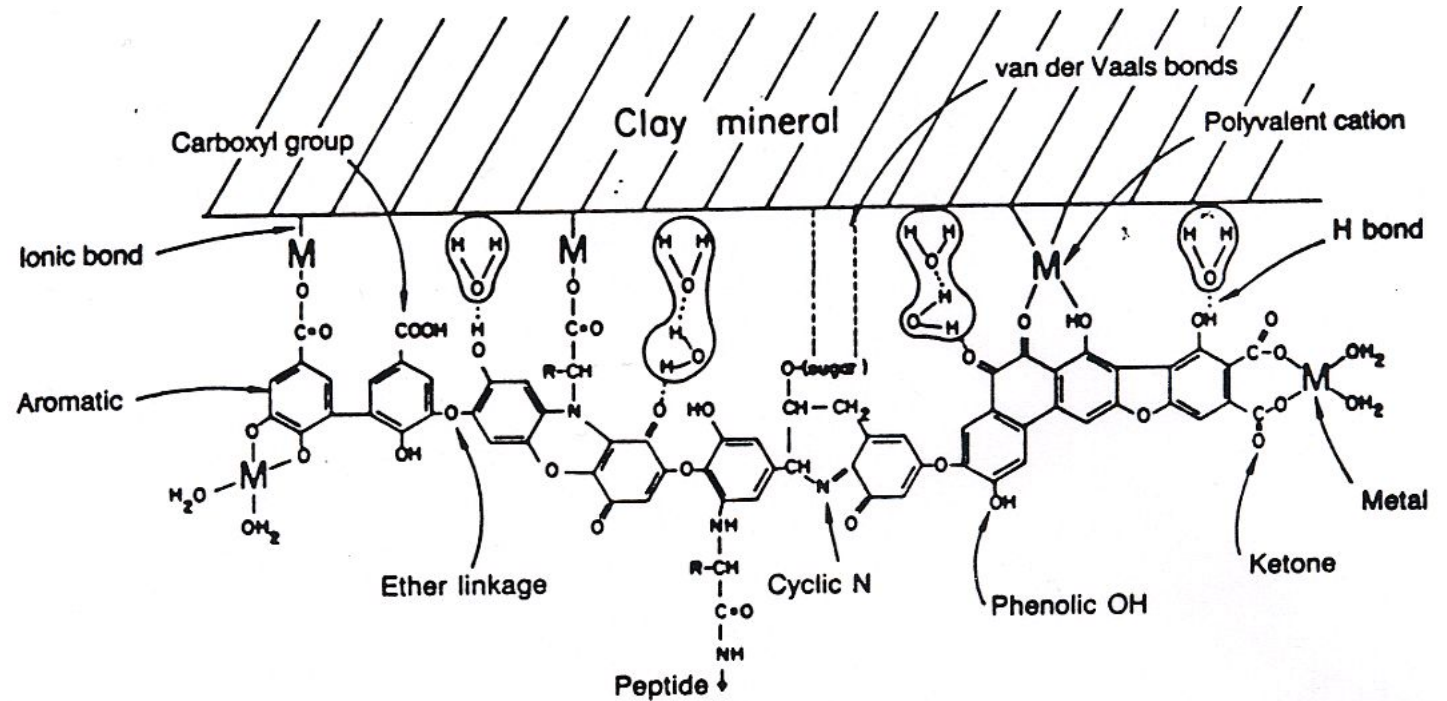
C_w = concentración en agua

Pesticide	Kd
aldicarb	10
carbofuran	29
atrazine	172
carbaryl	229
malathion	1178
Parathion	7161

sorción del suelo

arcil
la

materia
orgánica

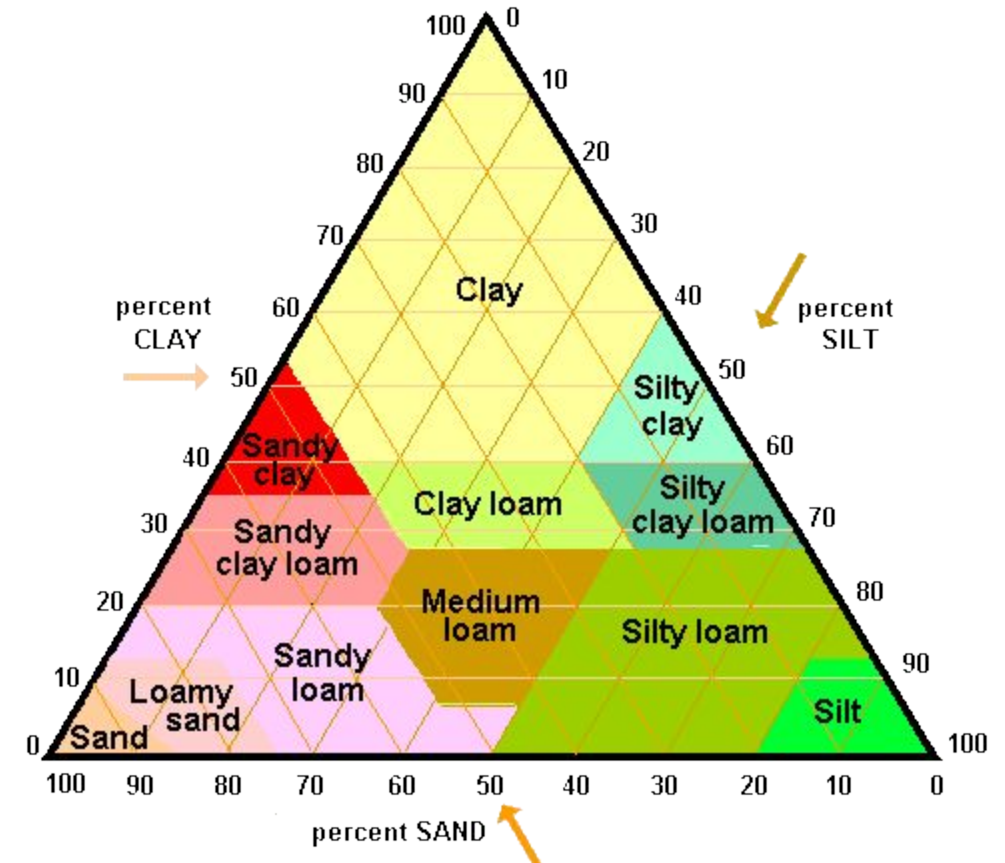


La sorción del suelo depende en gran medida del tipo de suelo y, en particular, del contenido de materia orgánica (MO) del suelo.

Generalmente, los suelos con mayor contenido de arcilla y materia orgánica tienen una mayor capacidad de sorción.

Suelos

- Un medio poroso compuesto de minerales (arena, limo, arcilla) y materia orgánica.
- Cada suelo tiene propiedades únicas que influyen en:
 - Sorción química
 - Flujo de aire y agua
 - Transporte químico en el aire o el agua



Estructura cristalina de la arcilla

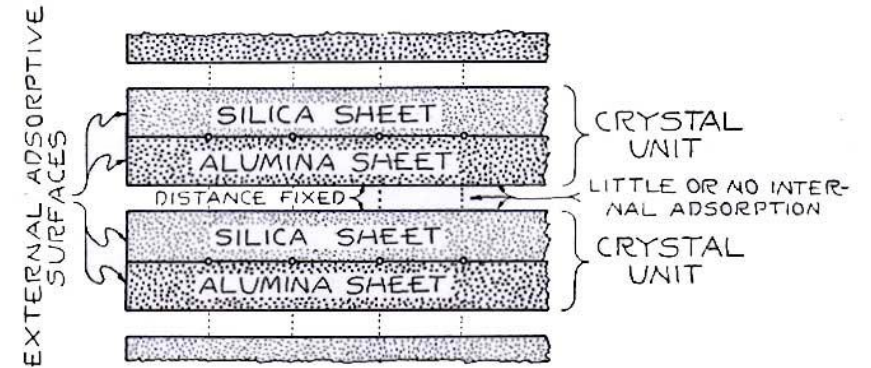
Estructura reticular

Carga superficial negativa densa

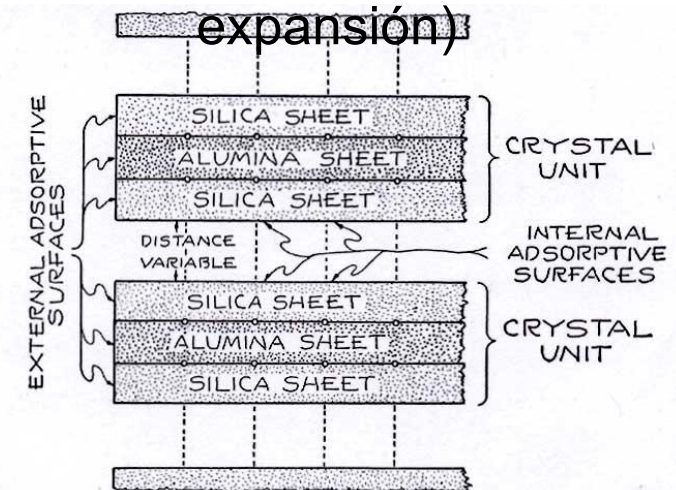
Las arcillas expansivas permiten la unión a superficies internas

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) y el contenido de materia orgánica son mucho mayores (10-15 X) para las arcillas expansivas.

Caolinita (no expansiva)



Montmorillonite, illita (en expansión)



Sorción vs. Tipo de arcilla

Sorción no lineal:

1,3,5-trinitrobenzeno planar
con centros electronegativos

Enlace por electrones
interacciones donante-aceptor,
no enlazantes de H

La montmorillonita y la illita son
arcillas expansivas – más superficie

Montmorillonita - mayor
densidad de carga

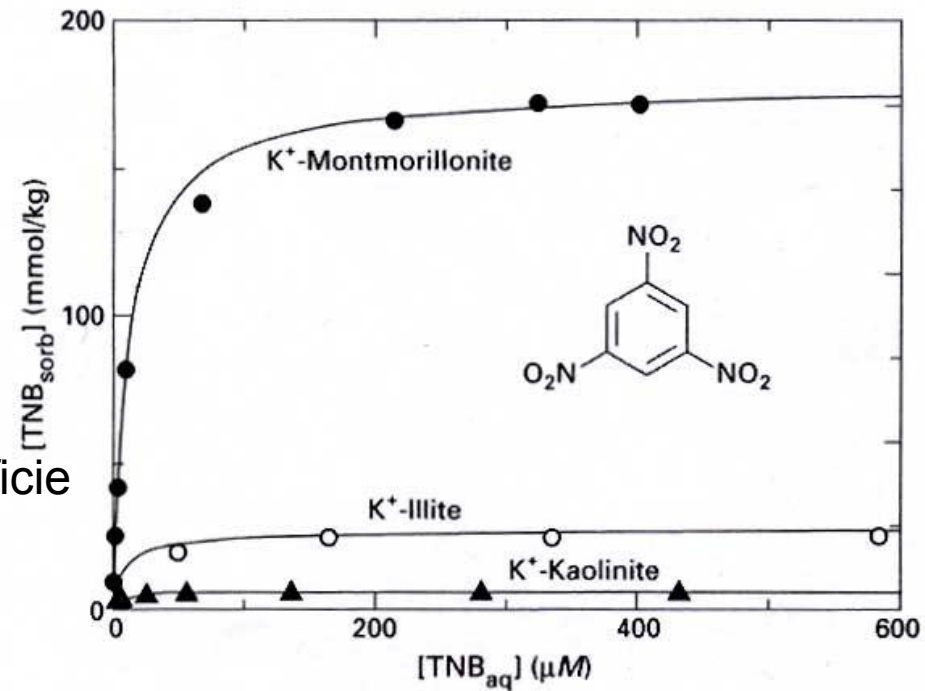


Figure 7.27 Adsorption of 1,3,5-trinitrobenzene by homoionic K⁺-exchanged clays in aqueous suspensions. [Data from Haderlein et al. (1996). Reproduced with permission.]

Materia orgánica del suelo

Ácidos húmicos y fúlvicos

Análisis de suelo:

Oxidación instantánea por combustión
instantánea que convierte todo el carbono
orgánico en CO_2 % de materia orgánica
(MO) expresado como % de carbono
orgánico (CO). MO ~58 % CO

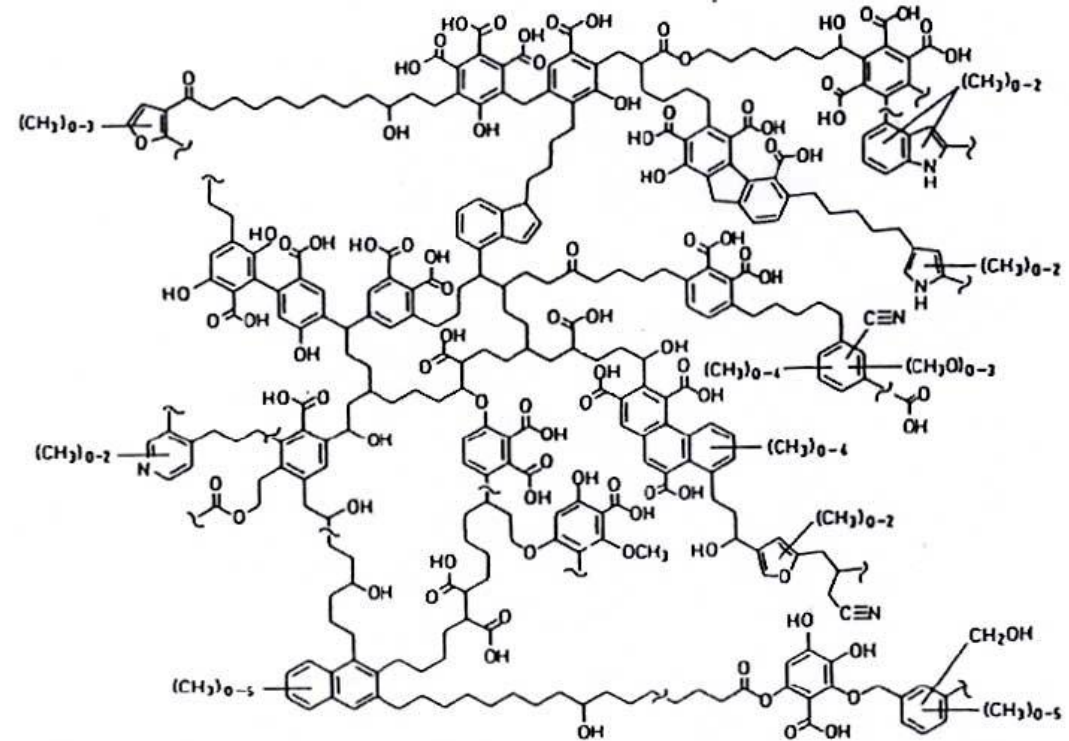
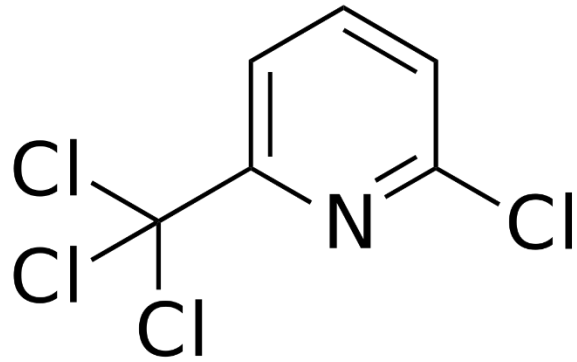


Figure 3.3 A structure proposed for fulvic acid. [Reproduced with permission from J. Buffle et al., *Environ. Sci. and Technol.* **32**, 2887 (1998). Copyright © 1998, American Chemical Society.]

Sorción del suelo

Sorción de nitrapiolina en varios



soils	% O.C.	Kd	Koc
1	0.081	0.40	491
2	0.62	3.18	514
3	0.86	5.39	627
4	0.97	4.43	457
5	1.45	9.09	627
6	3.80	15.90	417
7	5.76	44.00	764
8	21.70	132.00	611
mean		26.90	564
CV		167%	20%

Características químicas

Sorción del suelo

Para tener en cuenta los diferentes tipos de suelo y el contenido de materia orgánica, el K_d se normaliza para el % de carbono orgánico (CO) o materia orgánica (MO).

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\% \text{ organic carbon}^*} \quad K_{om} = \frac{K_d}{\% \text{ organic matter}^*}$$

* equivalente decimal

Efectos del pH en la partición

Constante de acidez

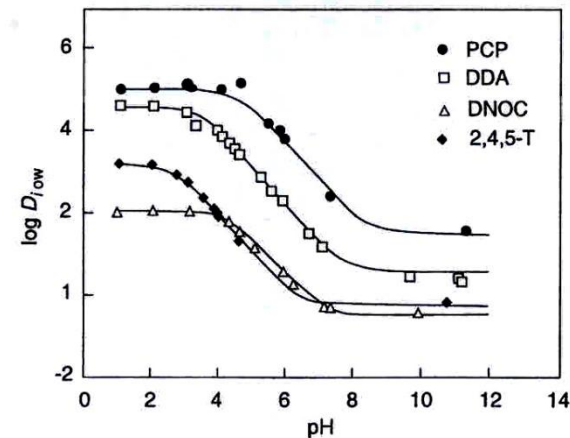
El pK_a es la medida de la fuerza de un ácido (o ácido conjugado, BH^+) en relación con el agua, y nos dice a qué pH el ácido está presente en partes iguales en las formas disociada (A^-) y asociada (HA).

$$[A^-] = [HA] \text{ a } pH = pK_a$$

Efectos del pH en la partición

- La fracción del ácido o base en su forma HA o B es la fracción que se particiona en aire o en octanol.
- Por analogía, las formas HA y B de los ácidos y bases orgánicos tienen K_{oc} s (y K_{om} s) que son un orden de magnitud mayor que el de sus formas A^- y BH^+

Figure 8.9 The pH dependence of the *n*-octanol–water distribution ratio of pentachlorophenol (PCP, $pK_a = 4.75$), 4-chloro- α -(4-chlorophenyl) benzene acetic acid (DDA, $pK_a = 3.66$), 2-methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC, $pK_a = 4.46$), and 2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid (2,4,5-T, $pK_a = 2.83$). (from Jafvert et al., 1990).



Relación de distribución $D_{ow} = K_{ow} f(pH)$

For acids: $\log D_{ow} = \log K_{ow} - \log[1 + 10^{(pH - pK_a)}]$

For bases: $\log D_{ow} = \log K_{ow} - \log[1 + 10^{(pK_a - pH)}]$

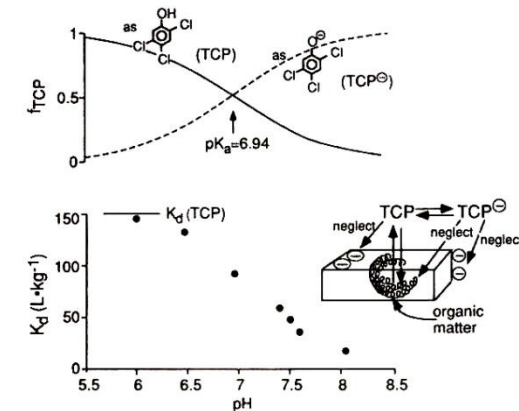
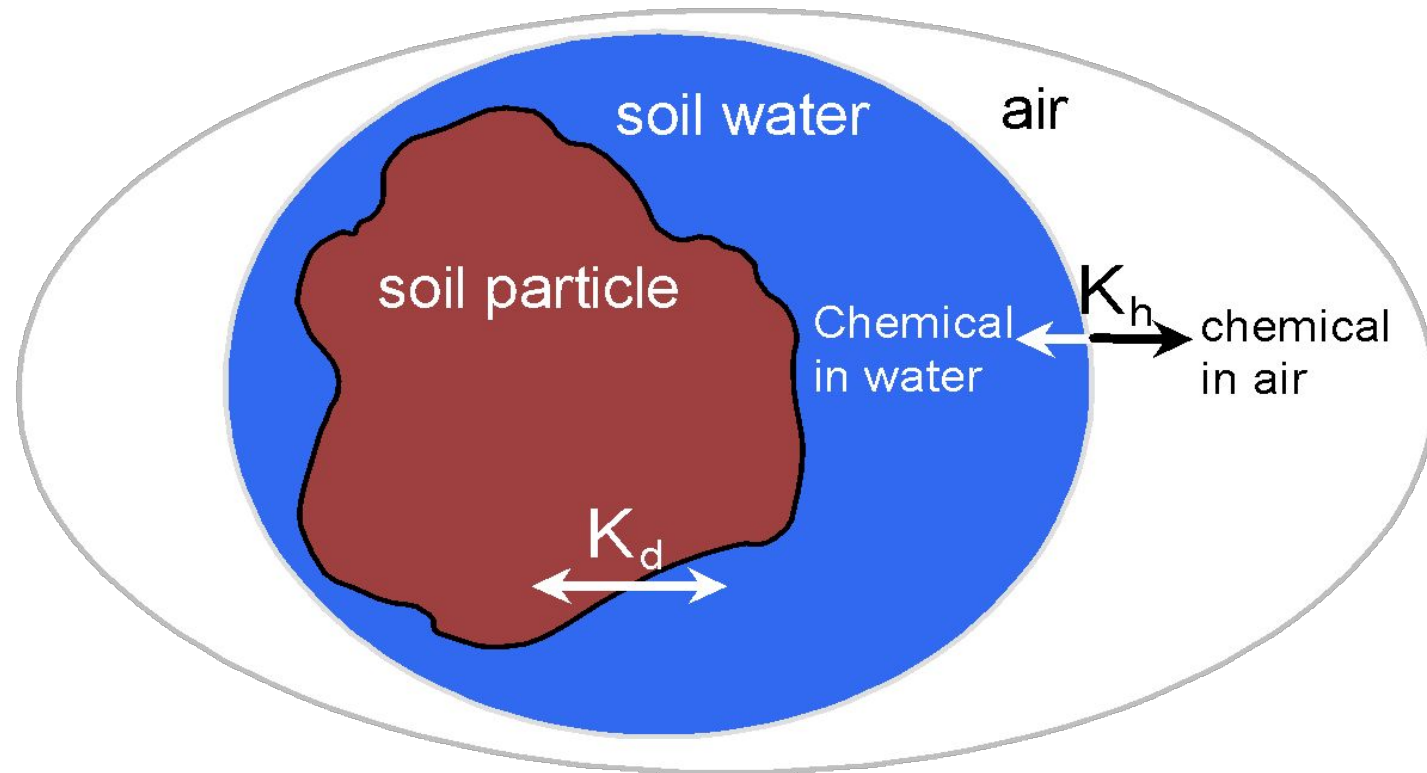


Figure 11.17 2,4,5-Trichlorophenol ionization (upper) and sorption to a lake sediment (lower) as a function of solution pH (data from Schellenberg et al., 1984). Inset indicates the importance of TCP interaction with particulate organic matter, in this case, relative to other sorption processes for TCP or TCP^- .

Partición entre compartimentos del suelo (suelo, agua y aire)



K_h describes the relationship between pesticide concentration in soil water and pesticide concentration in air.

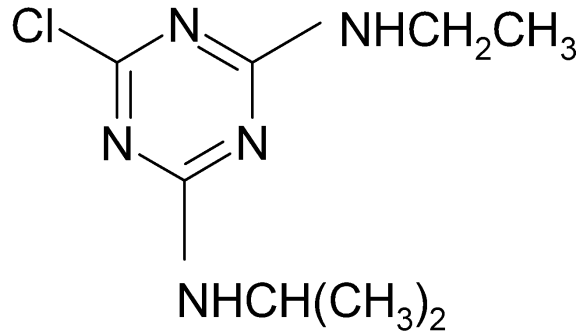
Partición entre compartimentos del suelo (suelo, agua y aire)

K_d , K_H y V_p describen el potencial de intercambio de compuestos orgánicos entre el suelo, el agua y el aire en distancias cortas por difusión.

El transporte a largas distancias implica transferencia de masa (movimiento químico con flujo de aire o agua).

Movimiento químico en los suelos

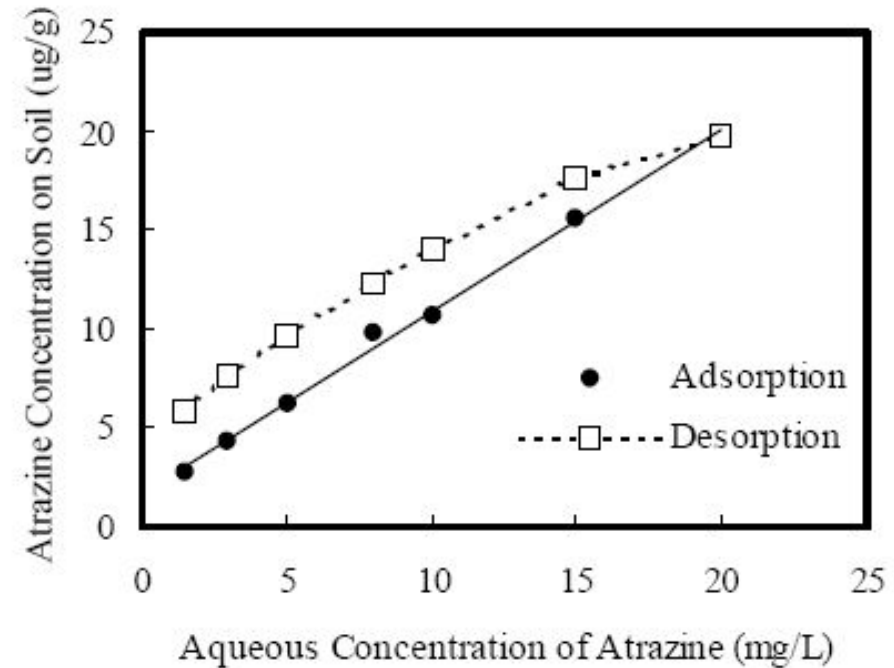
- Los solutos químicos se mueven con el flujo de agua o por convección.
- El suelo poroso crea un camino tortuoso que resulta en la dispersión hidrodinámica del soluto.
- Los suelos y condiciones únicos crean patrones únicos de convección-dispersión química; es difícil predecir el flujo de agua y solutos.



Sorción-desorción de atrazina

Isoterma de desorción del suelo que muestra histéresis típica de contaminantes orgánicos

W. M. Wang, X. M. Liang. 2001. A New Method for Determination of Adsorption and Desorption Coefficients of Pesticides with Soil Column Liquid Chromatography, Chinese Chemical Letters Vol. 12, No. 2, pp. 157–160.



Suelo franco arenoso LUFA Speyer, Alemania

Movimiento químico en medios porosos (suelo)

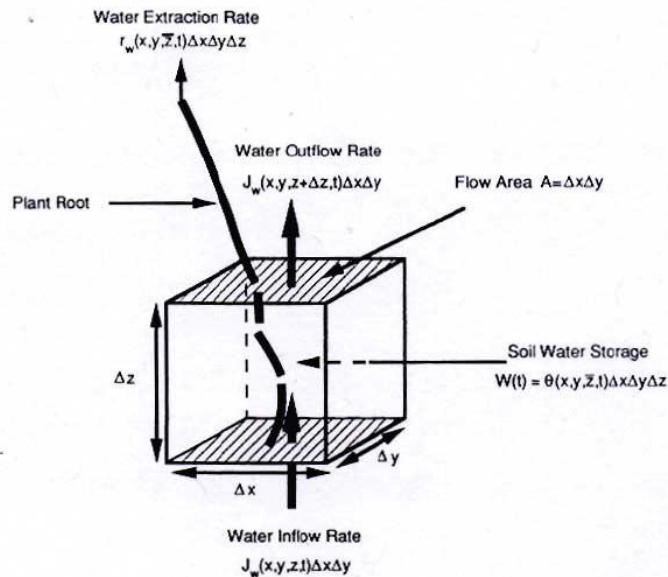


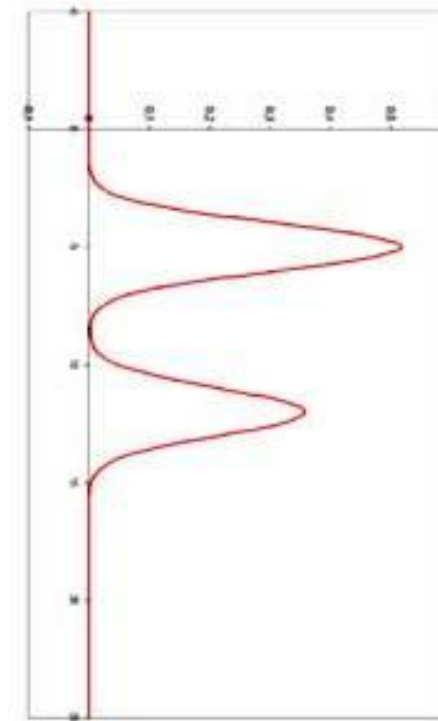
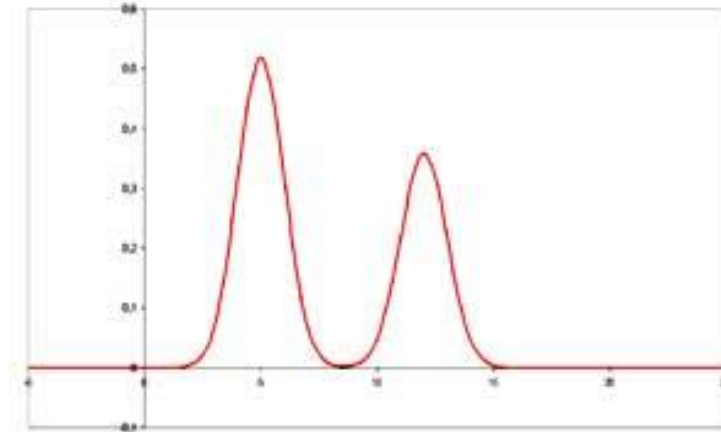
Figure 3.19 Unit volume of soil used to calculate the water mass balance equation.

Ecuación de conservación de agua para flujo no saturado (arriba)

Ley de Darcy: conductividad hidráulica saturada

Flujo capilar – conductividad hidráulica no saturada

Describir la convección-dispersión de solutos no absorbentes
y
productos químicos absorbentes



Textura y permeabilidad del suelo

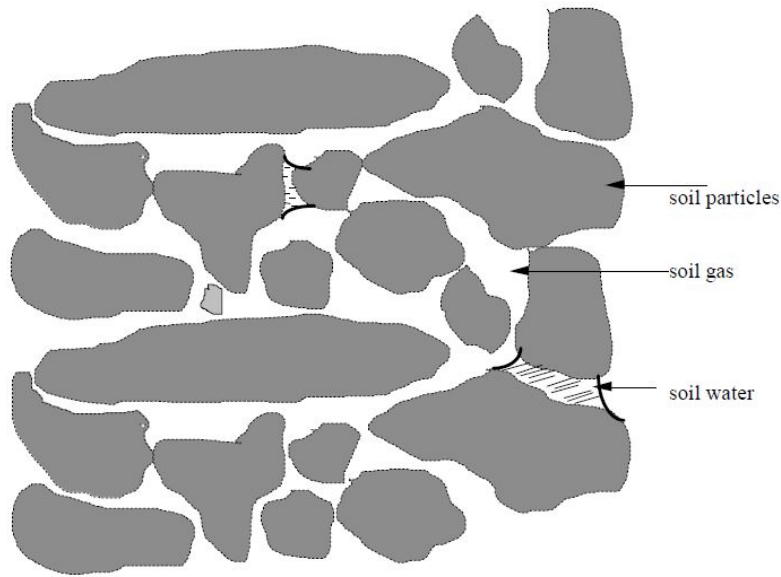
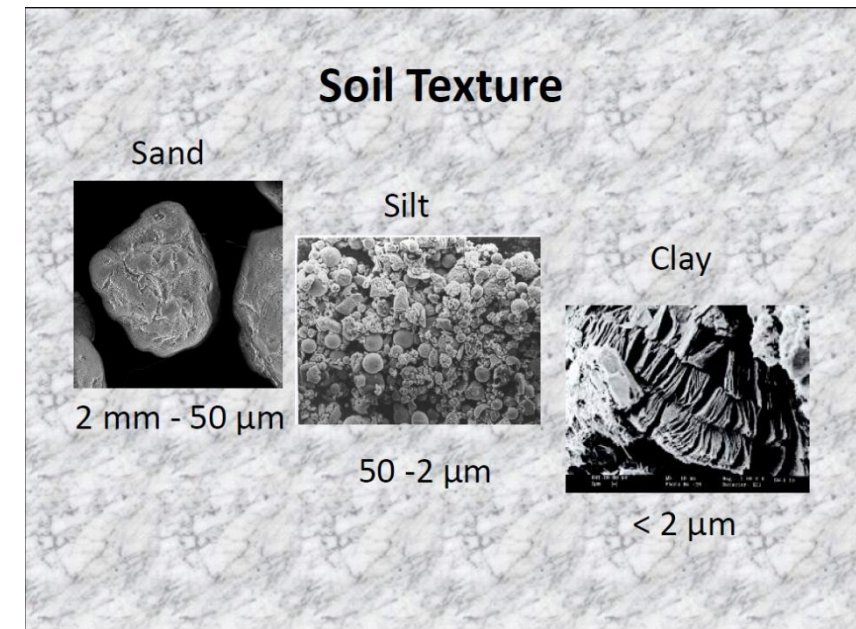
Fase sólida del suelo caracterizada por:

Textura del suelo: distribución del tamaño de las partículas

Propiedades químicas y mineralógicas (arcilla)

Forma y superficie de las partículas del suelo

Estructura del suelo: disposición de las partículas del suelo



Superficie teórica específica de la montmorillonita
~800 m² por gramo

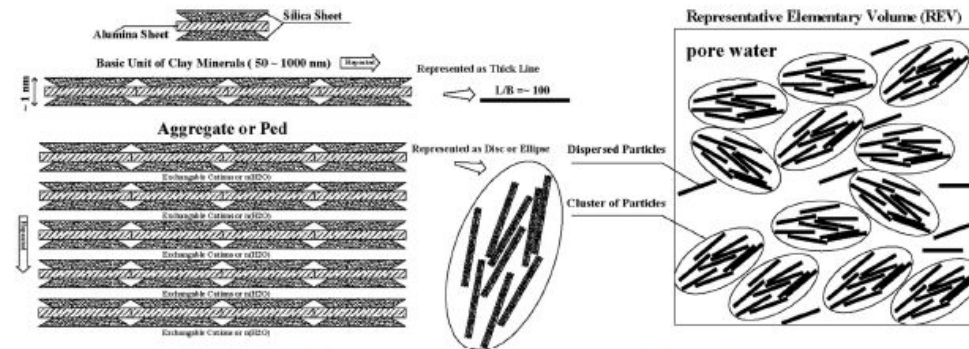


Fig. 1. Basic unit cell, sheet and cluster of montmorillonite particles for REV and different pore sizes.

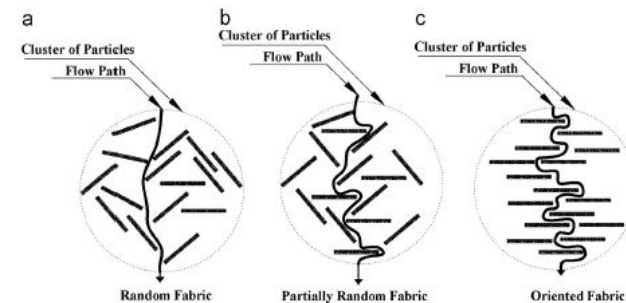
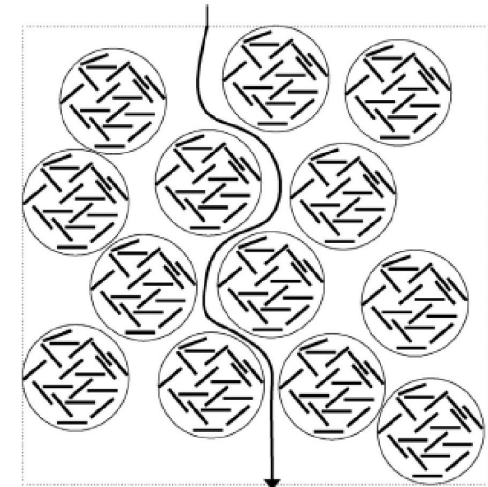


Fig. 3. Tortuous flow path through intra-particle pores for different particle arrangements.



Poros inter-partículas y poros intrapartícula

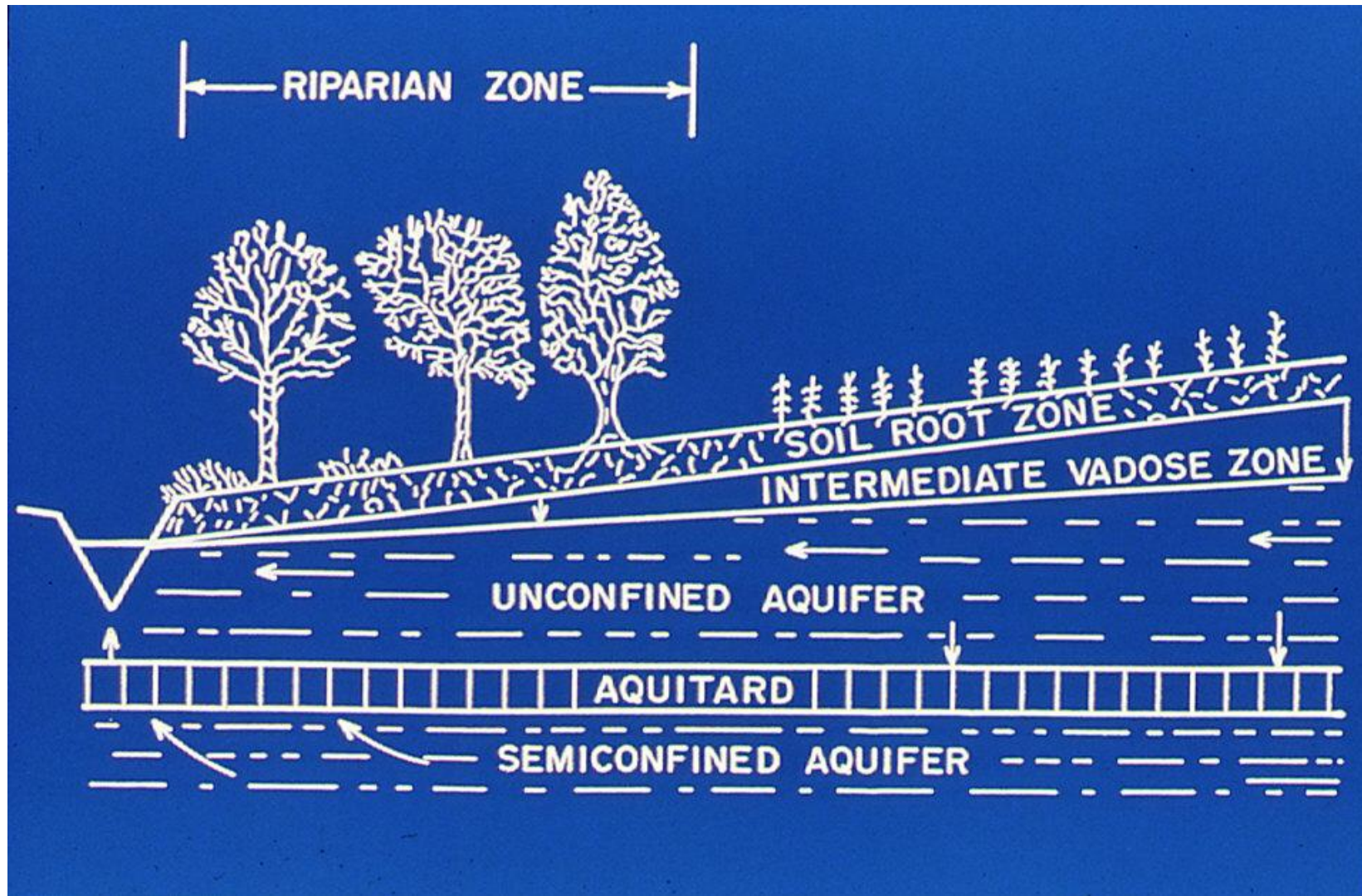
Ejemplo de distribución de plaguicidas por tipo de textura



También deben considerarse suelos con textura gruesa y otras condiciones del suelo que generan trayectorias de flujo preferenciales.



Sorción y movimiento químico

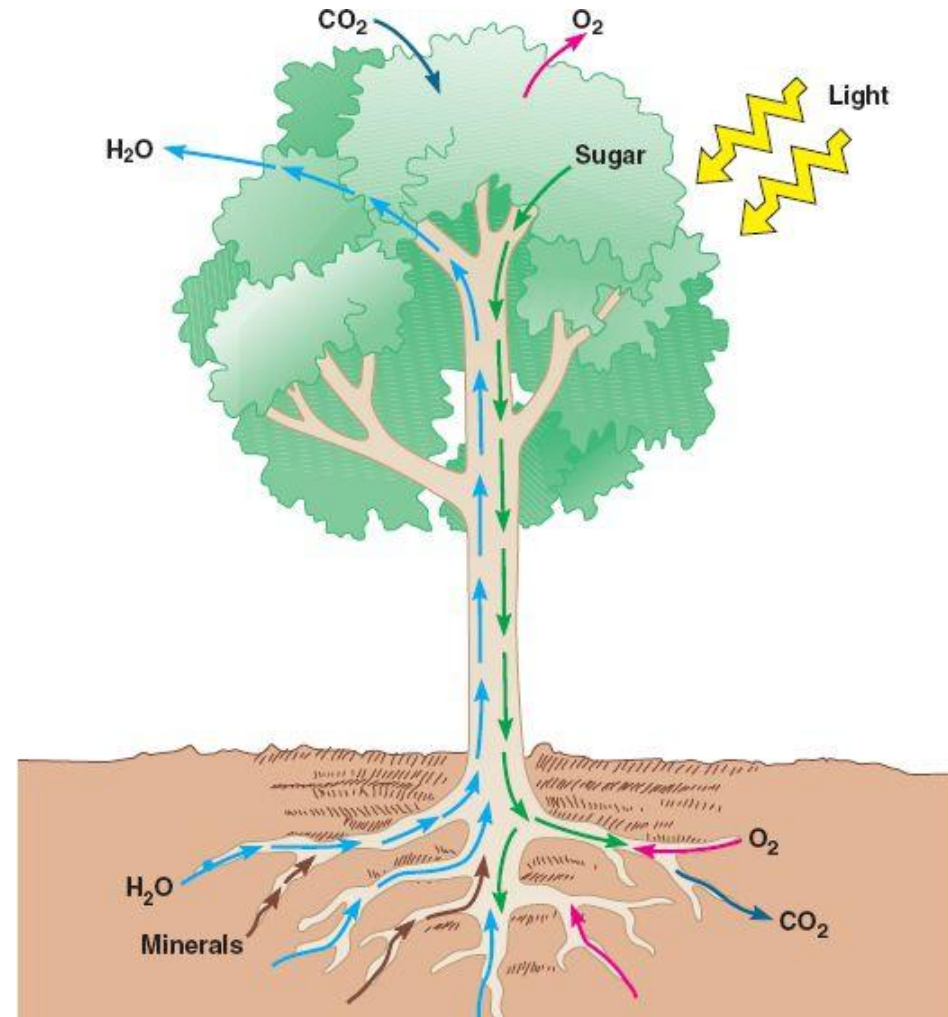


Plaguicidas sistémicos

Los plaguicidas sistémicos son lo suficientemente solubles en agua como para ser absorbidos por una planta y transportarse a través de sus tejidos.

Los plaguicidas sistémicos pueden aplicarse al suelo debajo de la planta y ser transportados por el xilema para alcanzar plagas que de otro modo serían difíciles de controlar.

Cuando los plaguicidas sistémicos se aplican al suelo, es mucho menos probable que los insectos benéficos, las aves, las mascotas y las personas entren en contacto con el plaguicida en forma de residuos o deriva de pulverización



Plaguicidas sistémicos



Gutación: pérdida de agua líquida de los márgenes de las hojas no dañadas debido a la presión de las raíces, puede contener sustancias disueltas y solo ocurre en algunas plantas (gramíneas, tomate).

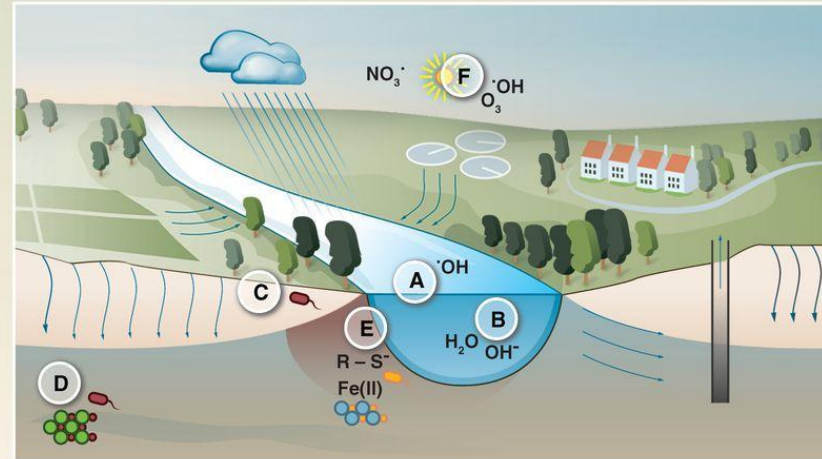
Polen y néctar

- EPA 2016¹ - Numerosos estudios de campo han demostrado que el imidacloprid aplicado a través de métodos de tratamiento foliar, del suelo o de semillas puede generar residuos en el polen y el néctar de las plantas en flor.



¹ Preliminary Pollinator Assessment to Support the Registration Review of Imidacloprid EPA-HQ-OPP-2008-0844-0140

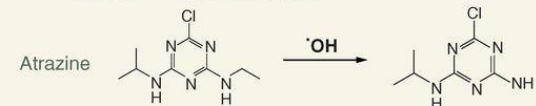
Degradación de plaguicidas en el medio ambiente



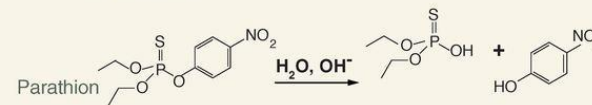
A Sunlit surface water
e.g., direct phototransformation



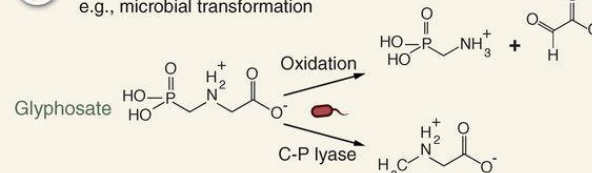
e.g., indirect phototransformation



B Bulk water body
e.g., hydrolysis



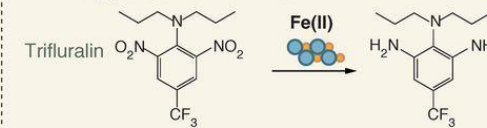
C Vadose zone
e.g., microbial transformation



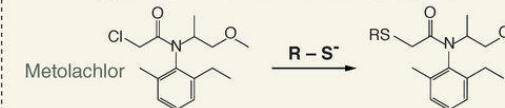
D Groundwater, oxic
e.g., biotic or abiotic transformation



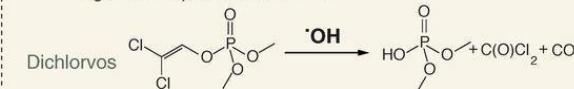
E Groundwater, anoxic
e.g., reductive transformation



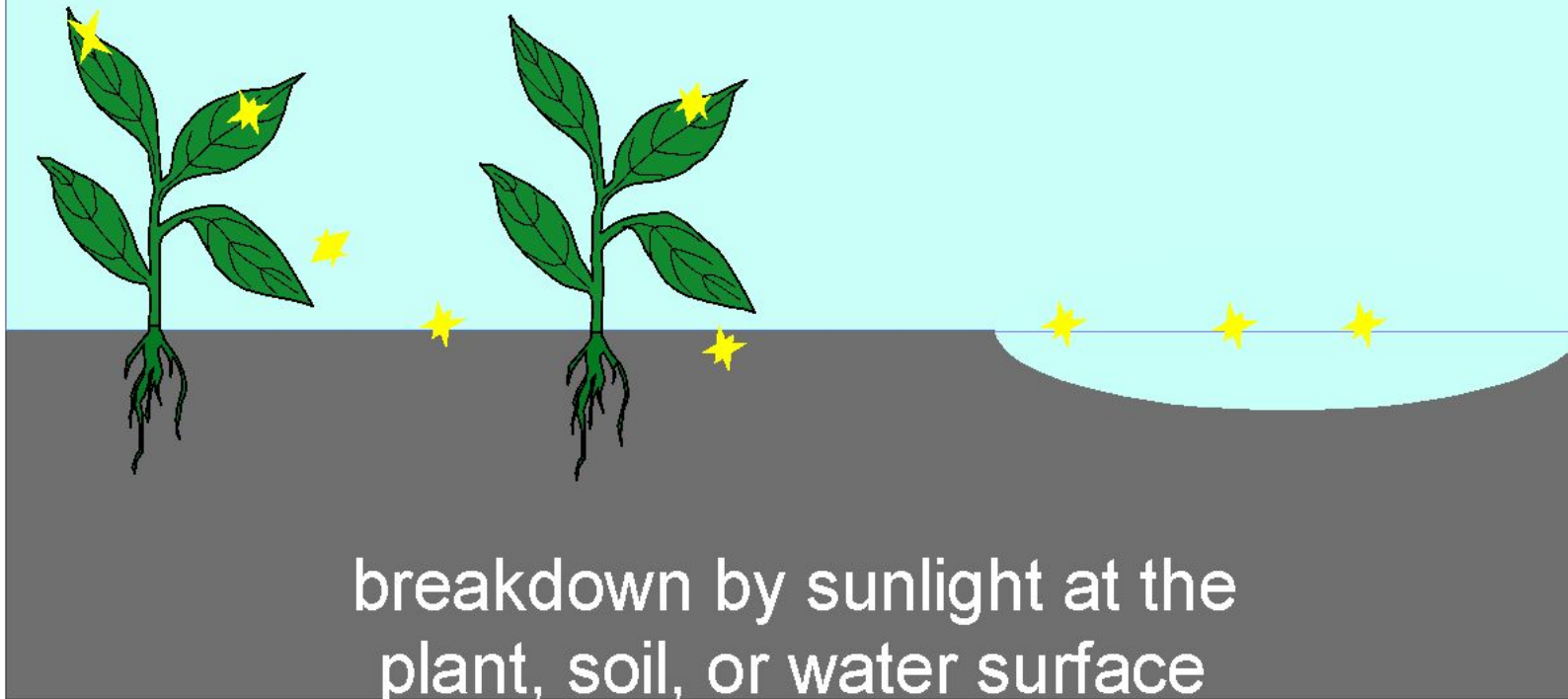
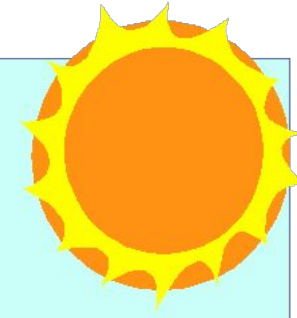
e.g., substitution reaction with reduced species



F Troposphere
e.g., indirect phototransformation



Photodegradation



breakdown by sunlight at the
plant, soil, or water surface

Destino de los plaguicidas en el medioambiente

Reacciones fotoquímicas

Fotólisis directa: el químico absorbe la luz y se transforma (se rompen los enlaces o se cambia su conformación).

Fotólisis indirecta: transferencia de energía desde otra especie excitada o reacción con especies de vida corta ($\text{OH}^\bullet$, $\text{OOR}^\bullet$, $^1\text{O}_2$) que se forman en presencia de luz.

Destino de los plaguicidas en el medio ambiente

Reacciones fotoquímicas

Fotólisis directa: reacción de primer orden

$$\frac{dC}{dt} = -\Phi k_a C$$

donde: C = concentración química

$k_a = \sum k_{a\lambda}$ = la suma de las constantes de velocidad para luz absorbida en cada longitud de onda.
 Φ = rendimiento cuántico

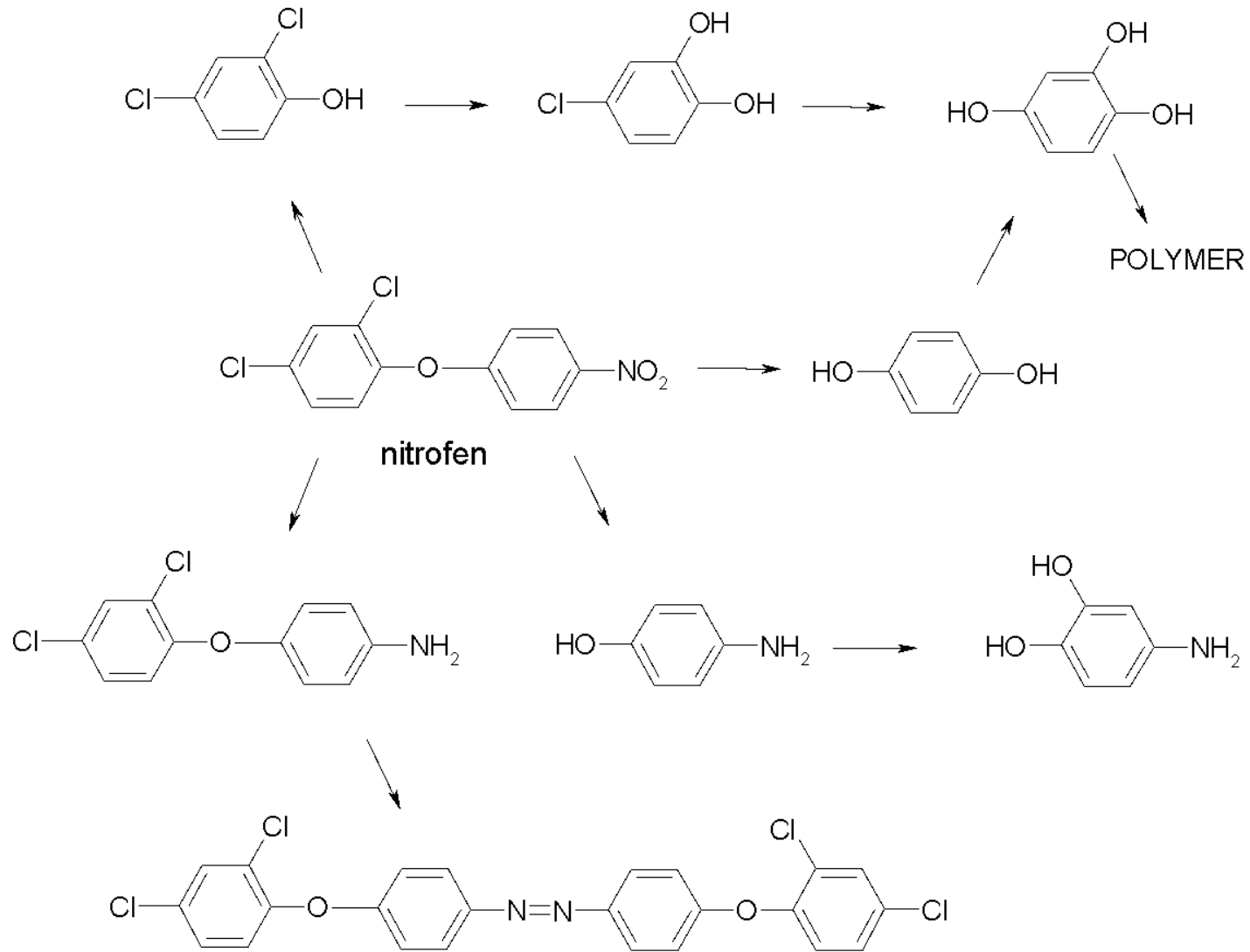
Destino de los plaguicidas en el medio ambiente

Reacciones fotoquímicas

El rendimiento cuántico, $\Phi(\lambda)$ es:

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{number of molecules transformed}}{\text{total number of photons at wavelength } \lambda \text{ absorbed}}$$

Fotólisis solar de una suspensión acuosa de nitrofenol.



Destino de los plaguicidas en el medio ambiente

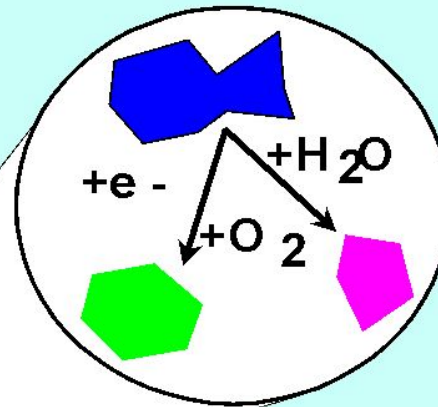
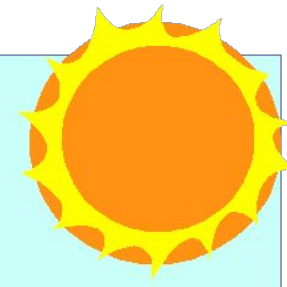
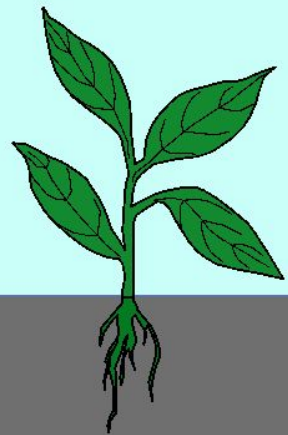
Fotólisis indirecta: fotooxidación

Muchos compuestos no absorben directamente la luz solar, sino que se transforman mediante la reacción con oxidantes formados por la luz solar.

La oxidación de radicales libres requiere una serie de reacciones:

- iniciación
- propagación
- terminación

Chemical degradation



breakdown by processes not
involving living organisms (abiotic)

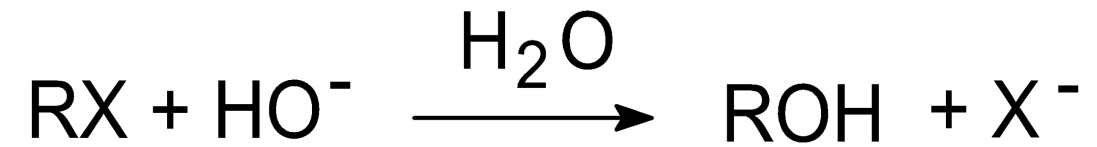
Destino químico en el medio ambiente

Para ciertas clases químicas, la hidrólisis puede ser el mecanismo predominante de degradación química en el suelo, los sedimentos o el agua.

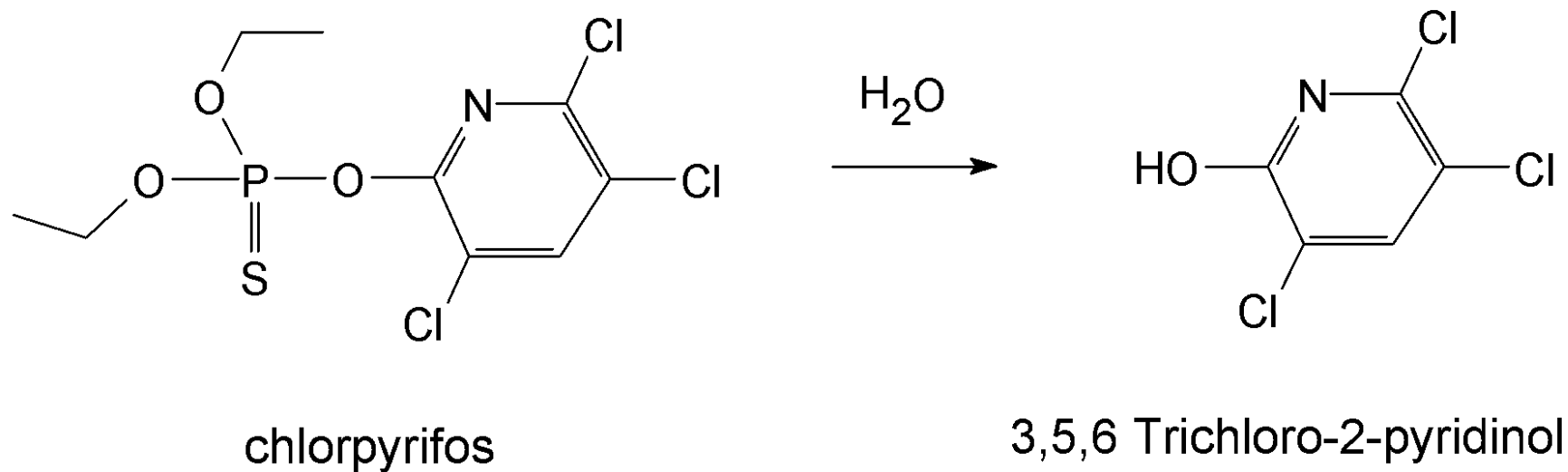
Se sabe que los productos químicos que contienen los siguientes grupos funcionales son susceptibles a la hidrólisis:

- Amidas
- Carbamatos
- Epóxidos
- Ésteres
- Haluros
- Nitrilos
- Ésteres de fosfato

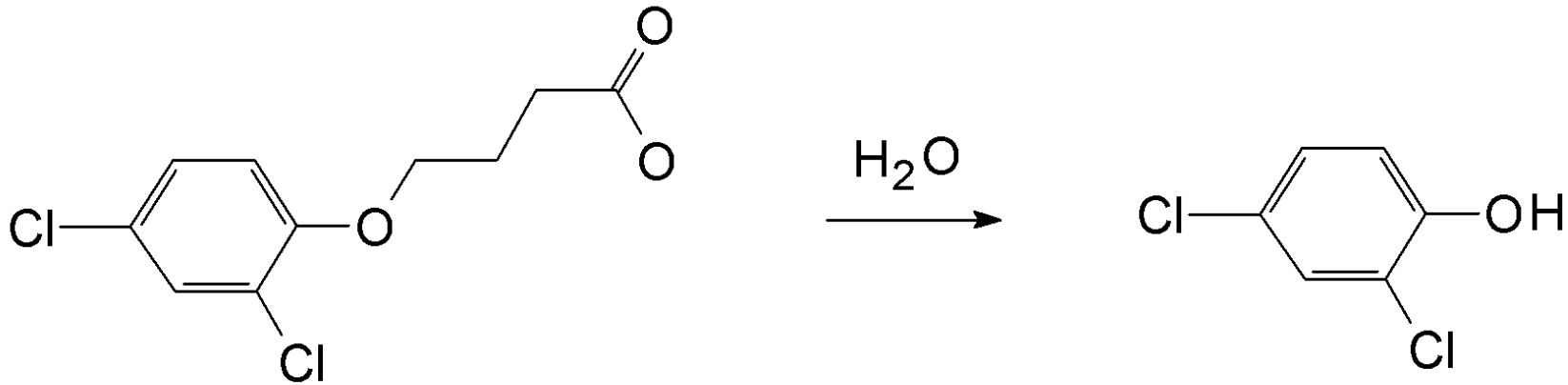
Reacción de hidrólisis



Hidrólisis de Dursban



Hidrólisis de 2,4 DB

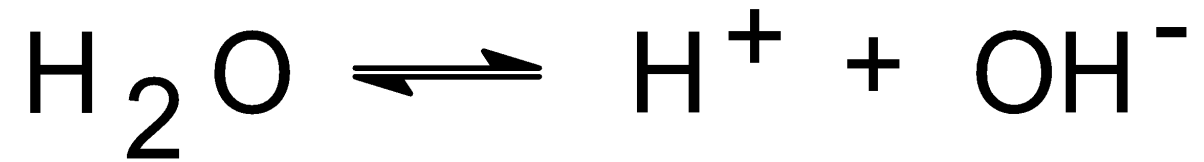


2,4 D butyl ester

2,4 dichlorophenol

¿Cómo afecta el pH a la
hidrólisis de los plaguicidas?

Ionización del agua



Constante de equilibrio del agua

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{litro}^2$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$-\log 10^{-14} = 14$$

$$\text{A pH } 7 \text{ } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Un pH de 7 significa que el agua es neutra porque hay concentraciones iguales de iones de hidrógeno $[H^+]$ e hidroxilo $[OH^-]$.

Las aguas con pH menor a 7 son ácidas

Las aguas con pH mayor a 7 son básicas (alcalinas)

El pH de las aguas naturales oscila entre 4 y 9

Algunos plaguicidas son ácidos o bases débiles

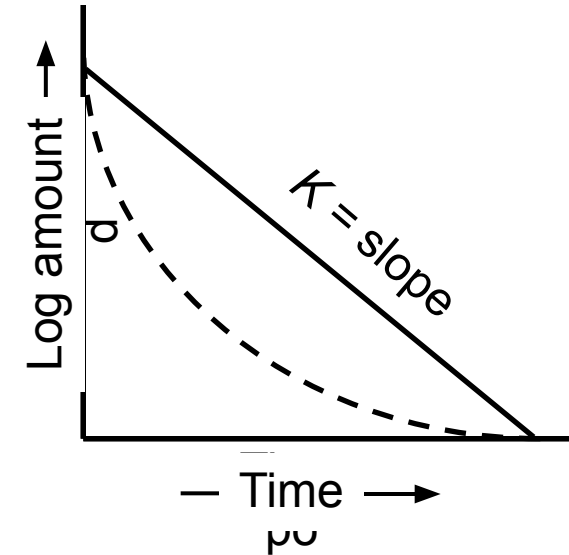
- Ácidos débiles
 - 2,4 D
 - triclopir
- Bases débiles
 - atrazina
 - dicamba
 - simazina

¿Cuál es la velocidad de una
reacción química?

$$dC/dt = -k C$$

C = concentración

k = constante de
velocidad de 1er orden



La constante de velocidad k determina qué tan rápido se degrada el plaguicida.

- La tasa de hidrólisis puede verse influenciada por
 - pH del agua
 - dureza del agua (carbonato y bicarbonato)
 - materia orgánica disuelta
 - iones metálicos disueltos
 - Temperatura

Vida media = la cantidad de tiempo que tarda el compuesto original en desintegrarse a la mitad de su concentración original.

Vida media de hidrólisis

$$C_t / C_0 = 0,5 = e^{-kt_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = 0,639 / k$$

Donde: C_t = concentración en el tiempo t

C_0 = concentración en el tiempo 0

Vida media de hidrólisis de plaguicidas ($t_{1/2}$)

Citión pH 9, $t_{1/2}$ = 12 horas

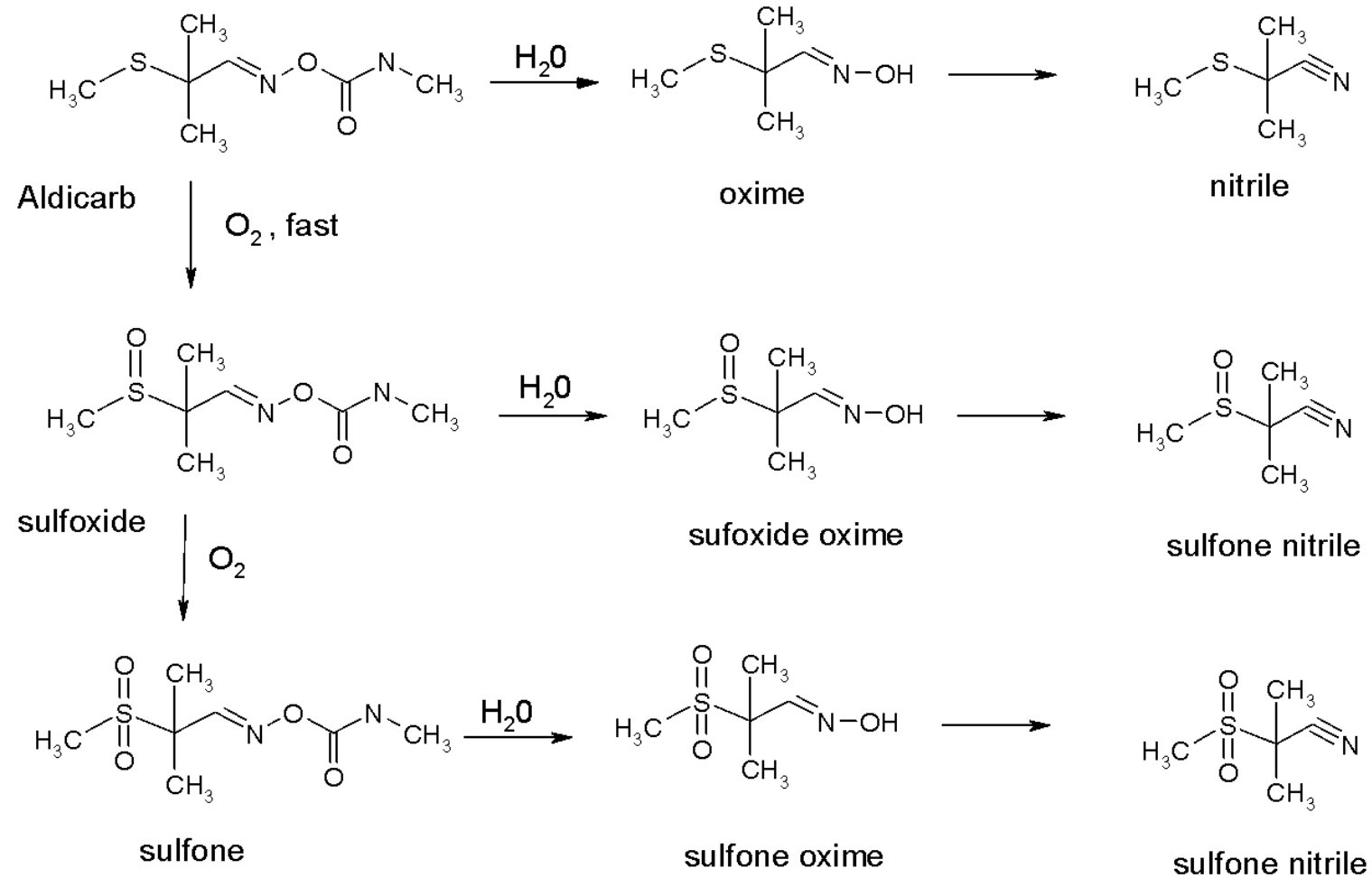
Imidán pH 7, $t_{1/2}$ = 9,4 horas
 pH 9, $t_{1/2}$ = 5,5 mín.

Fusilade pH 9, $t_{1/2}$ = 9 horas

Captan pH 7, $t_{1/2}$ = 8 horas
 pH 9, $t_{1/2}$ = 4 min.

Éster 2,4 D pH 6, $t_{1/2}$ = 4 años
 pH 9, $t_{1/2}$ = 37 horas

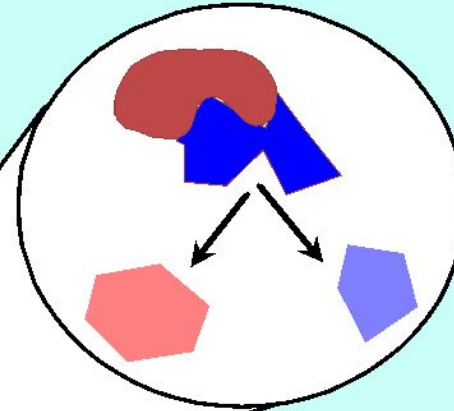
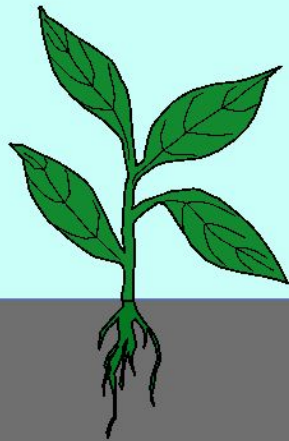
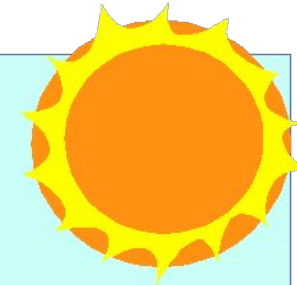
Vías de degradación del aldicarb



Vida media acuosa (días) del sulfóxido de aldicarb y la sulfona (1:1)

Temp °C	pH			
	5.5-7	7.5	8	8.5
5	1000	733	236	76
10	633	402	122	37
15	415	219	62	18
20	239	112	31	9
25	138	57	15	4

Microbial degradation



breakdown by microorganisms

Destino de los plaguicidas en el medio ambiente

Degradación microbiana

- Los microorganismos han evolucionado como agentes clave en la transformación de la gran variedad de sustancias orgánicas en entornos terrestres y acuáticos.
- Entre los procesos biológicos, el metabolismo microbiano es la vía principal de transformación orgánica sintética.
- Los microorganismos responsables de la mayoría de las transformaciones xenobióticas son las bacterias y los hongos.

Table 2 Abundance of microbial groups in different subsurface habitats

Group	Habitat	Contamination	Abundance (cells cm ⁻³)	Reference
Prokaryota				
Bacteria	Water from karst and cave systems	No	10 ² –10 ⁵	Gounot (1994); Farnleitner <i>et al.</i> (2005)
	Sediment from cave waters	No	10 ⁴ –10 ⁸	Gounot (1994); Rusterholtz & Mallory (1994)
	Water from granite and basalt systems	No	10 ² –10 ⁵	Stevens & McKinley (1995); Pedersen (1997)
	Ground water	No	10 ³ –10 ⁶	Ghiorse & Wilson (1988); Madsen &
		Yes	10 ³ –10 ⁷	Ghiorse (1993); Pedersen (2000); Griebler (2001)
	Groundwater-saturated porous sediment	No	10 ⁵ –10 ⁸	
		Yes	up to 10 ¹⁰	
	Vadose zone sediment	No	10 ⁴ –10 ⁸	Brockman <i>et al.</i> (1992); Kieft <i>et al.</i> (1993)
Archaea		Yes or no	up to 20% of total cell counts	Detmers <i>et al.</i> (2004)
Protozoa				
Heterotrophic	Ground water	No	10 ⁰ –10 ²	Hirsch <i>et al.</i> (1992); Madsen & Ghiorse (1993);
Flagellata		Yes	up to 10 ⁵	Novarino <i>et al.</i> (1997)
	Groundwater-saturated porous sediment	No	10 ³ –10 ⁵	Novarino <i>et al.</i> (1997); Zarda <i>et al.</i> (1998)
		Yes	up to 10 ⁸	Novarino <i>et al.</i> (1997)
Amoebae	Ground water	Yes or no	10 ⁻¹ –10 ¹	Hirsch <i>et al.</i> (1992); Madsen & Ghiorse (1993);
				Novarino <i>et al.</i> (1997)
Ciliata	Ground water (near surface)	Yes or no	10 ⁻¹ –10 ⁰	
Heliozoa	Ground water (near surface)	No	10 ⁻¹ –10 ⁰	

Distribución de diferentes grupos microbianos en el subsuelo

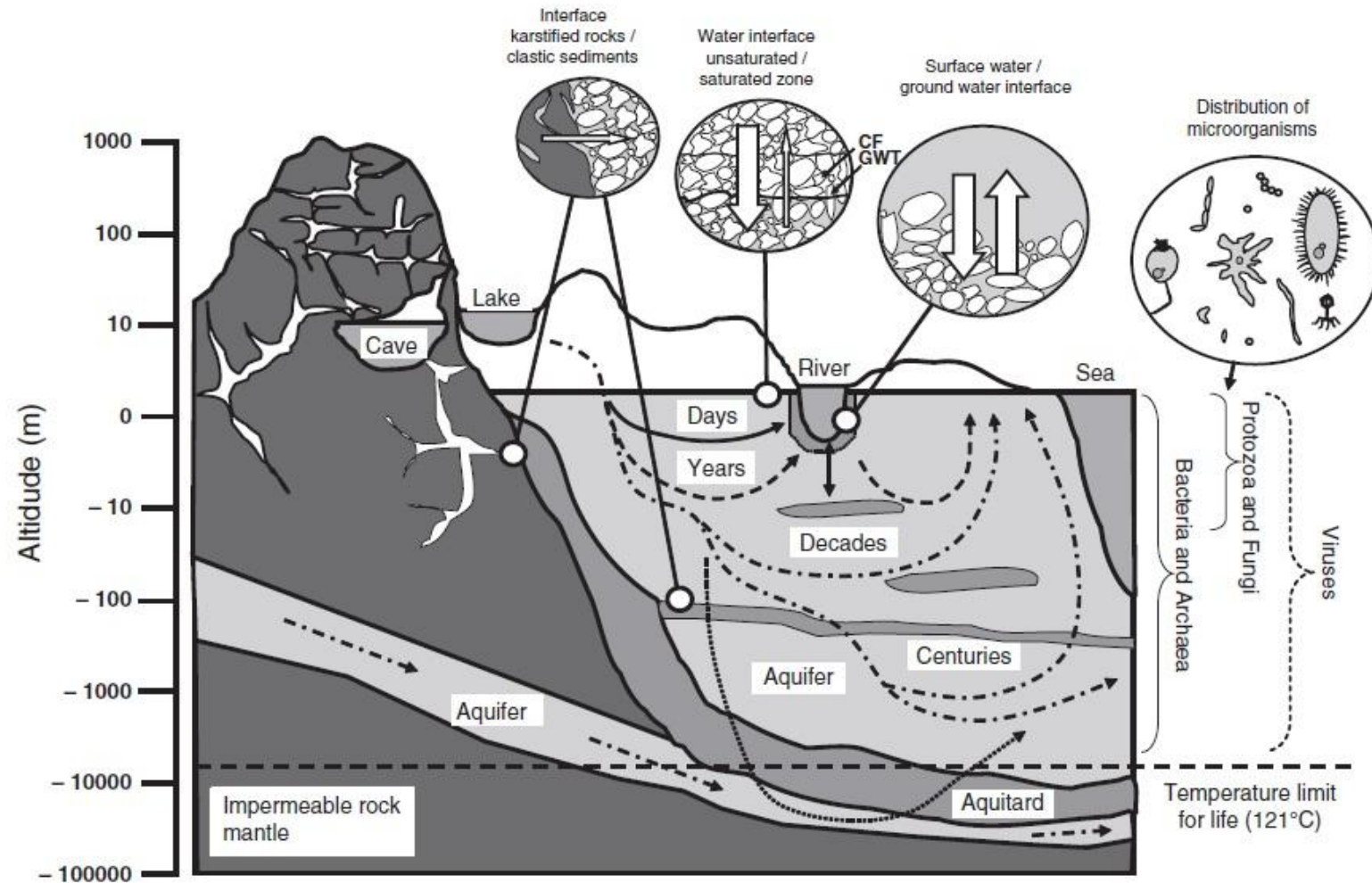


Fig. 1 Schematic view of aquatic surface and subsurface habitats. Arrows depict the flow of water carrying energy and matter through the subsurface, with boxes next to arrows indicating typical groundwater residence times. Circles highlight transition zones between habitat types. Curly braces indicate the distribution of different microbial groups in the subsurface. CF, capillary fringe; GWT, groundwater table.

Destino de los plaguicidas en el medio ambiente

Degradación microbiana

En la biotransformación de xenobióticos pueden intervenir cinco procesos:

1. Biodegradación: el xenobiótico sirve como sustrato para el crecimiento (fuente de energía).
2. Cometabolismo: el xenobiótico se transforma mediante reacciones metabólicas pero no sirve como fuente de energía.

Destino de los plaguicidas en el medio ambiente

Degradación microbiana

3. Polimerización y conjugación: los xenobióticos se unen entre sí o con otros compuestos orgánicos, es decir, se incorporan a la materia orgánica del suelo.
4. Acumulación: los xenobióticos se incorporan al microorganismo.
5. Efectos secundarios: los xenobióticos se transforman debido a cambios en el pH o en las condiciones redox, o a productos reactivos producidos por microorganismos.

Destino de los plaguicidas en el medio ambiente

Degradación microbiana

Mineralización: biodegradación completa; metabolismo por uno o más microorganismos interactuantes para producir CO_2 , H_2O y sustancias inorgánicas (minerales).

La mineralización de xenobióticos evita la posibilidad de intermediarios reactivos o tóxicos.

Destino de los plaguicidas en el medio ambiente

Degradación microbiana

Las tasas de degradación microbiana están determinadas en gran medida por las condiciones ambientales que favorecen el crecimiento microbiano, como:

temperatura, pH, condiciones redox, humedad, oxígeno, materia orgánica y otros sustratos.

Degradación microbiana: velocidad de reacción

El metabolismo microbiano sigue la cinética enzimática de Michaelis-Menten:

$$K_b = \frac{\hat{\mu} X}{Y(K_M + C)}$$

donde:

K_b = tasa de transformación biológica

μ = tasa máxima de crecimiento

X = concentración de biomasa microbiana viable

Y = rendimiento celular: células / concentración de xenobiótico (C) utilizada

K_M = constante de semisaturación de Michaelis-Menten

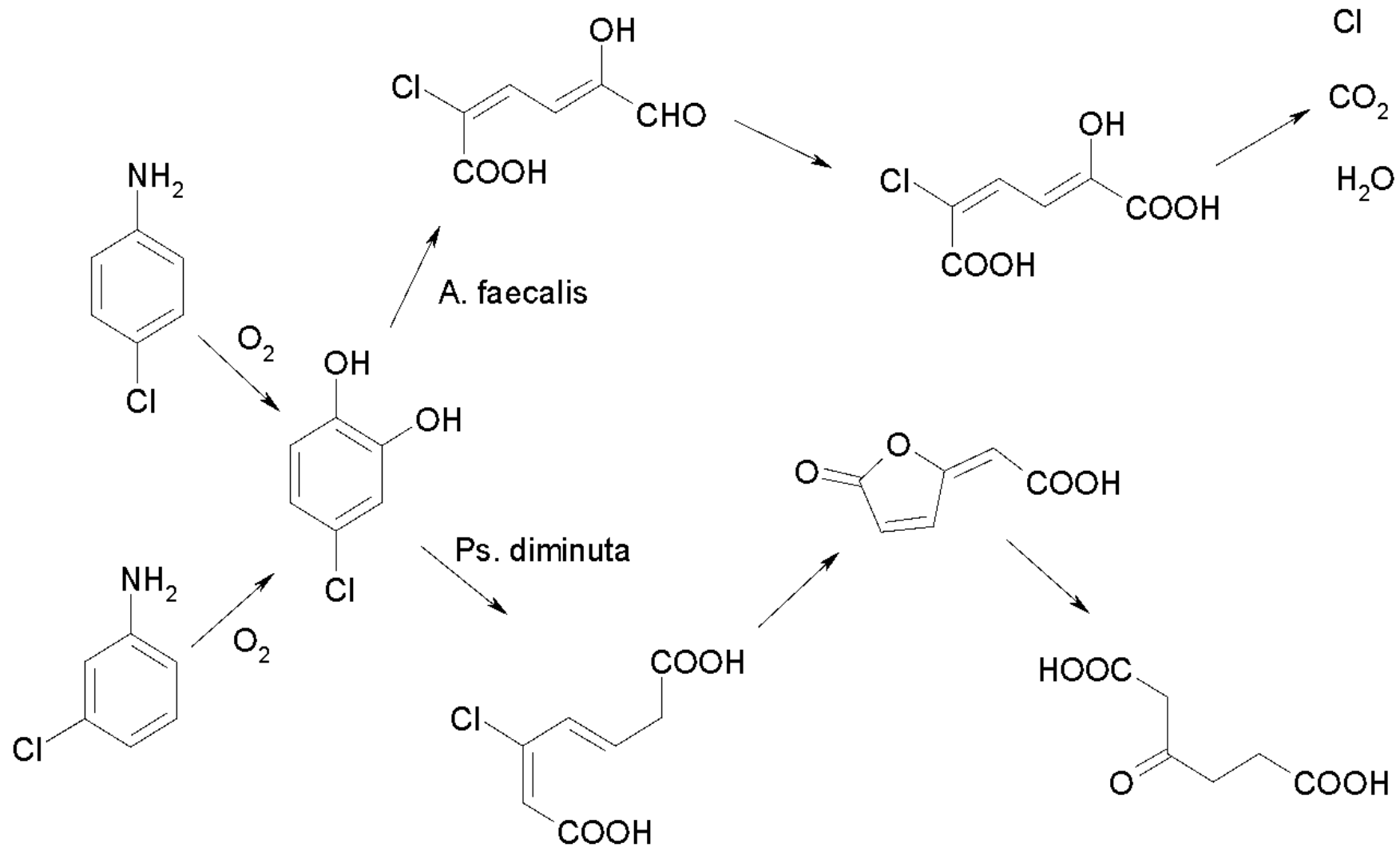
Degradación microbiana: tasas de reacción

Cuando la concentración de xenobióticos, C , es $<10 \mu\text{g/l}$, y mucho menor que K_M ($\sim 0,1-10 \text{ mg/l}$), luego:

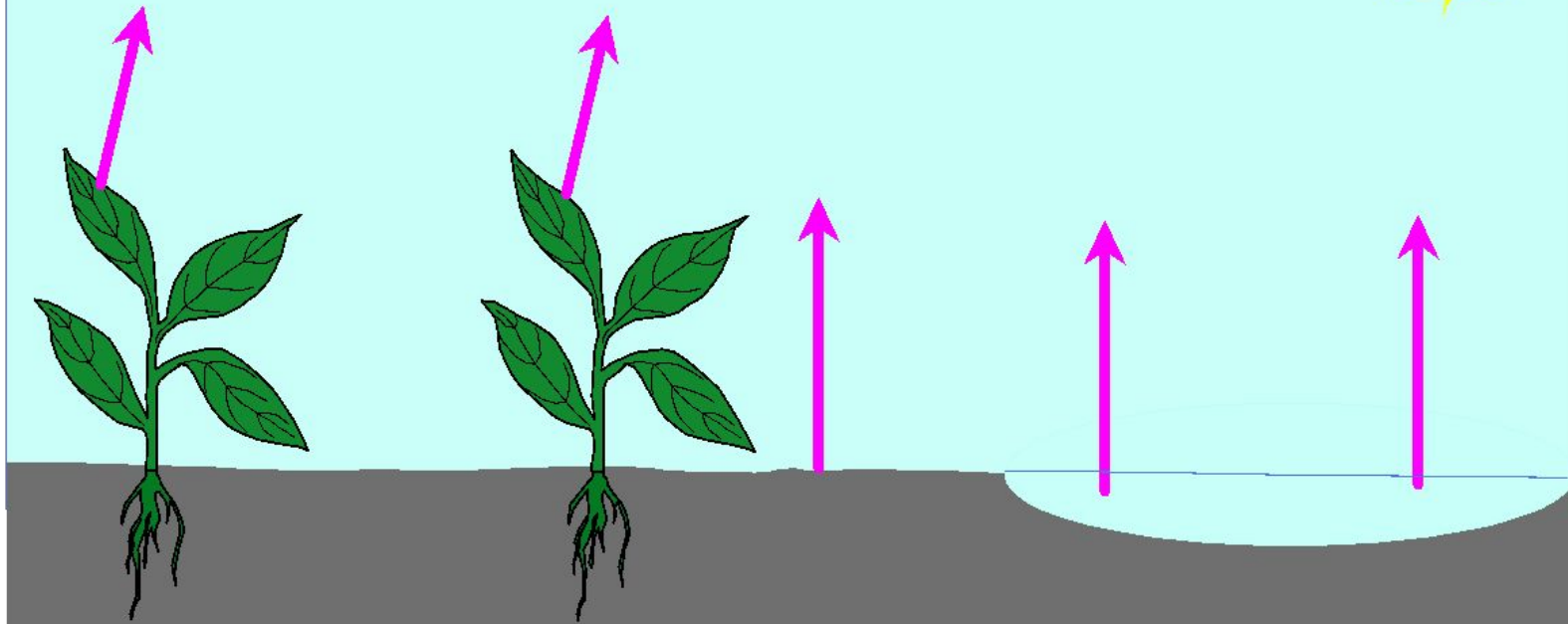
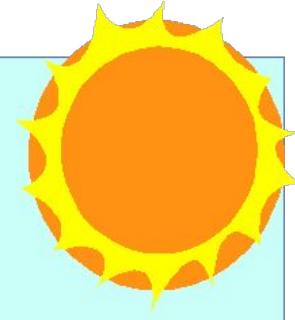
$$K_b = \frac{\hat{\mu}}{YK_M} X$$

Esto da como resultado una pseudo reacción de primer orden con respecto a la biomasa microbiana (X) y la concentración de xenobióticos (C).

Degradación química y microbiana de cloroanilinas



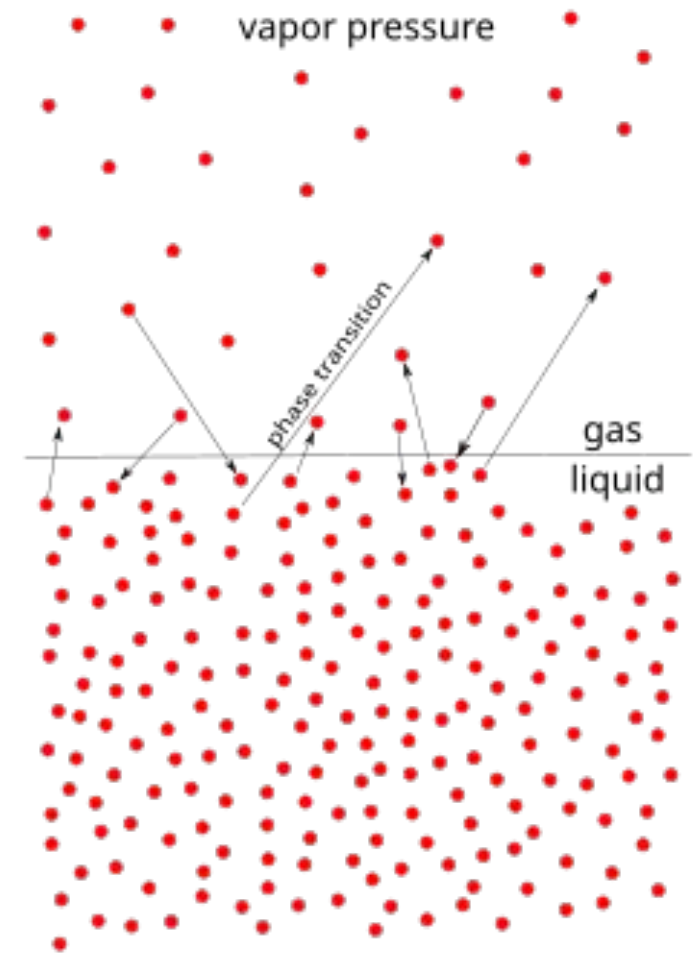
Volatilization



volatile loss from plant, water, or soil surfaces

Presión de vapor

- La presión de vapor o presión de vapor de equilibrio es la presión ejercida por un vapor en equilibrio termodinámico con sus fases condensadas (sólida o líquida) a una temperatura dada en un sistema cerrado.
- Mide la tendencia de un plaguicida a volatilizarse de sí mismo.



Volatilización de la superficie del suelo

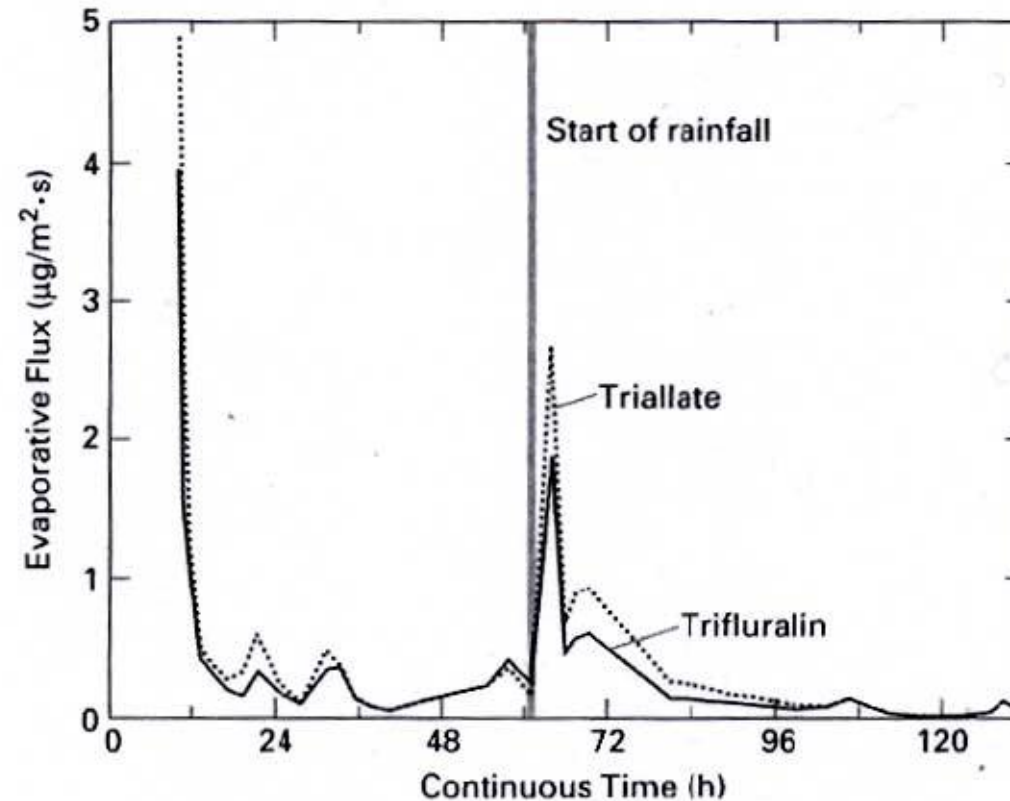
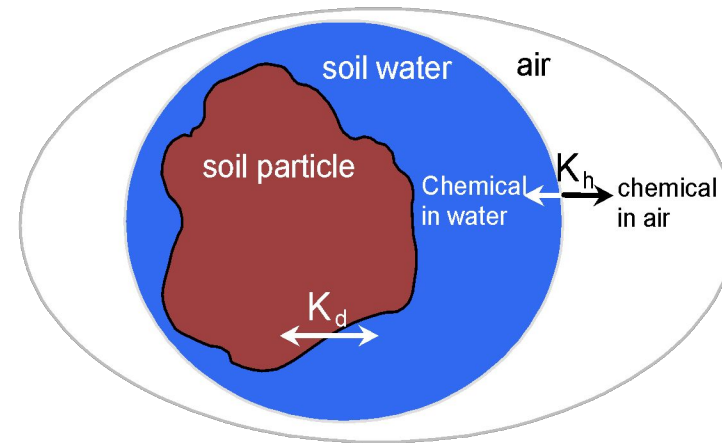
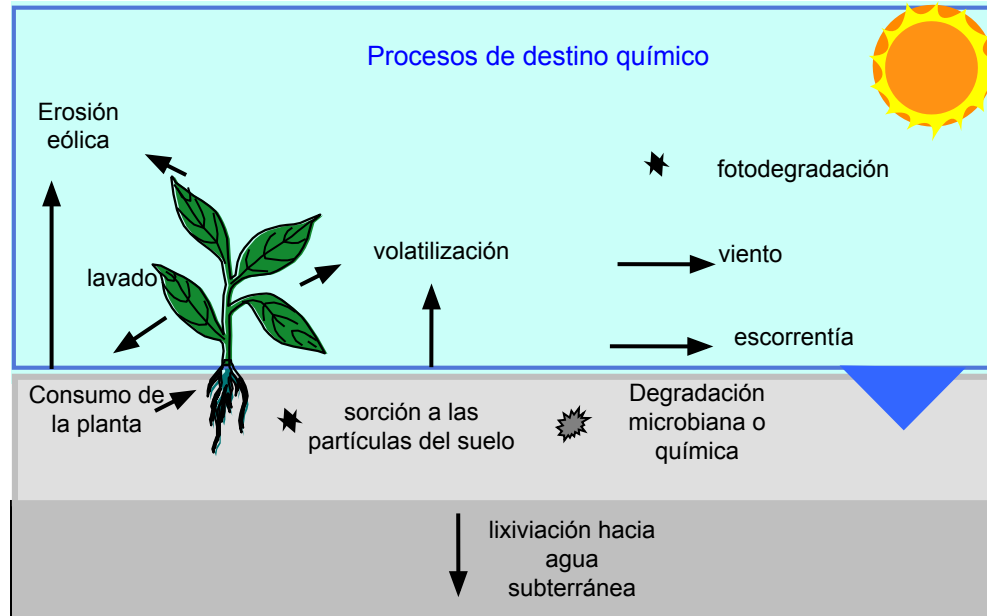


Figure 7.48 Evaporative fluxes of triallate and trifluralin herbicides with time, showing the effect of a rainfall after the spray of herbicides to a field site in Ottawa, Canada. [Data from Majewski et al. (1993). Reproduced with permission.]

Volatilización de la superficie del suelo

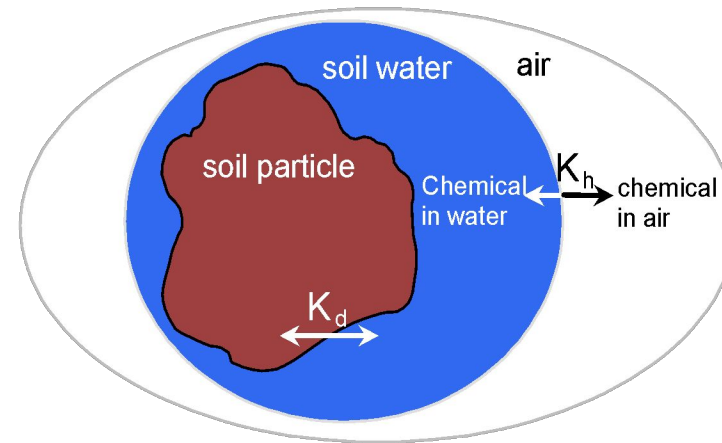
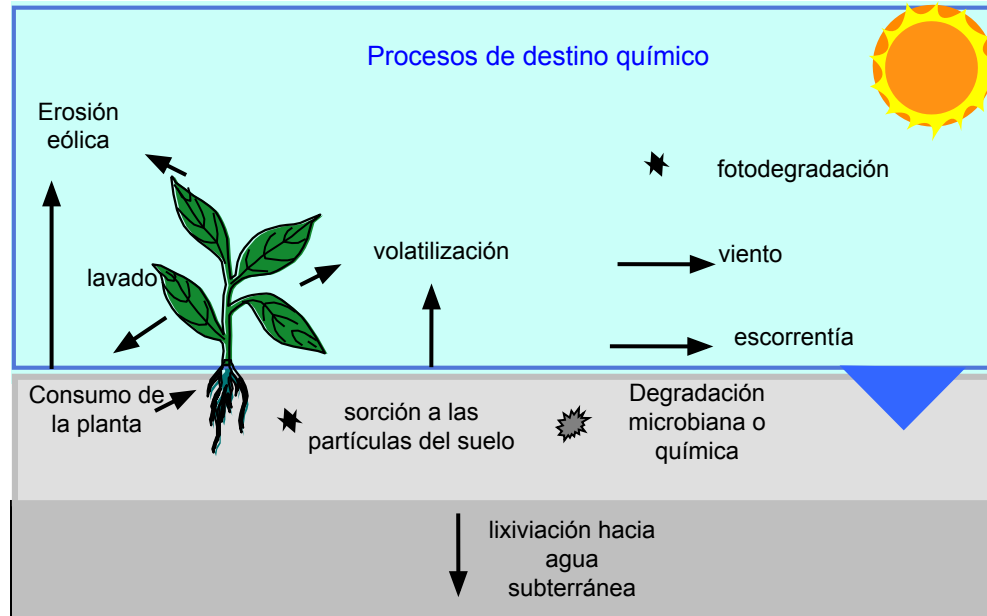


K_h describes the relationship between pesticide concentration



Flujo capilar – conductividad hidráulica no saturada
Convección-dispersión de productos químicos absorbentes

Volatilización de la superficie del suelo



K_h describes the relationship between pesticide concentration



Flujo capilar – conductividad hidráulica no saturada
Convección-dispersión de productos químicos absorbentes

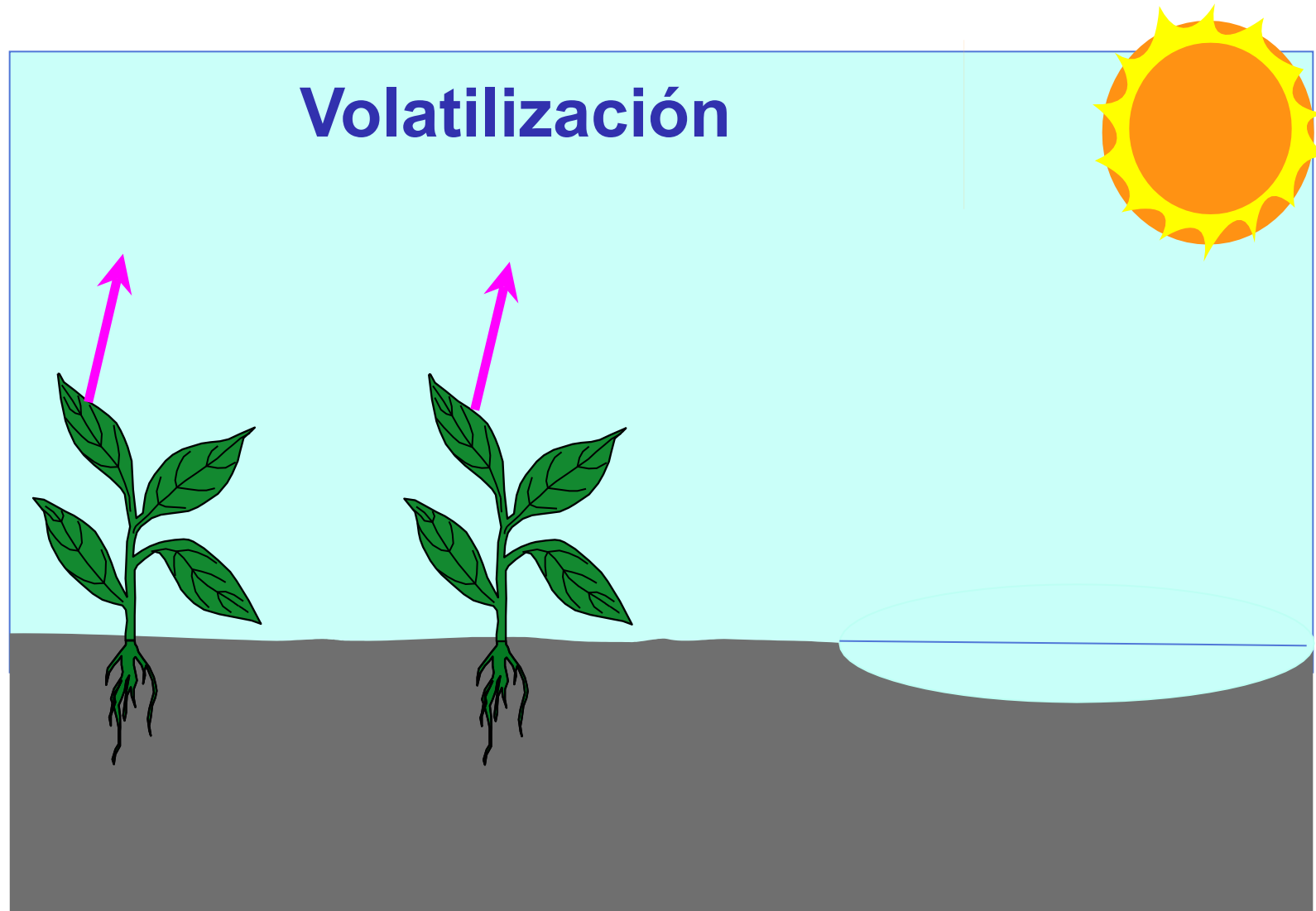
Volatilización de plaguicidas en suelos secos y húmedos

Table 1. Cumulated volatilization from fallow soil measured with different techniques.

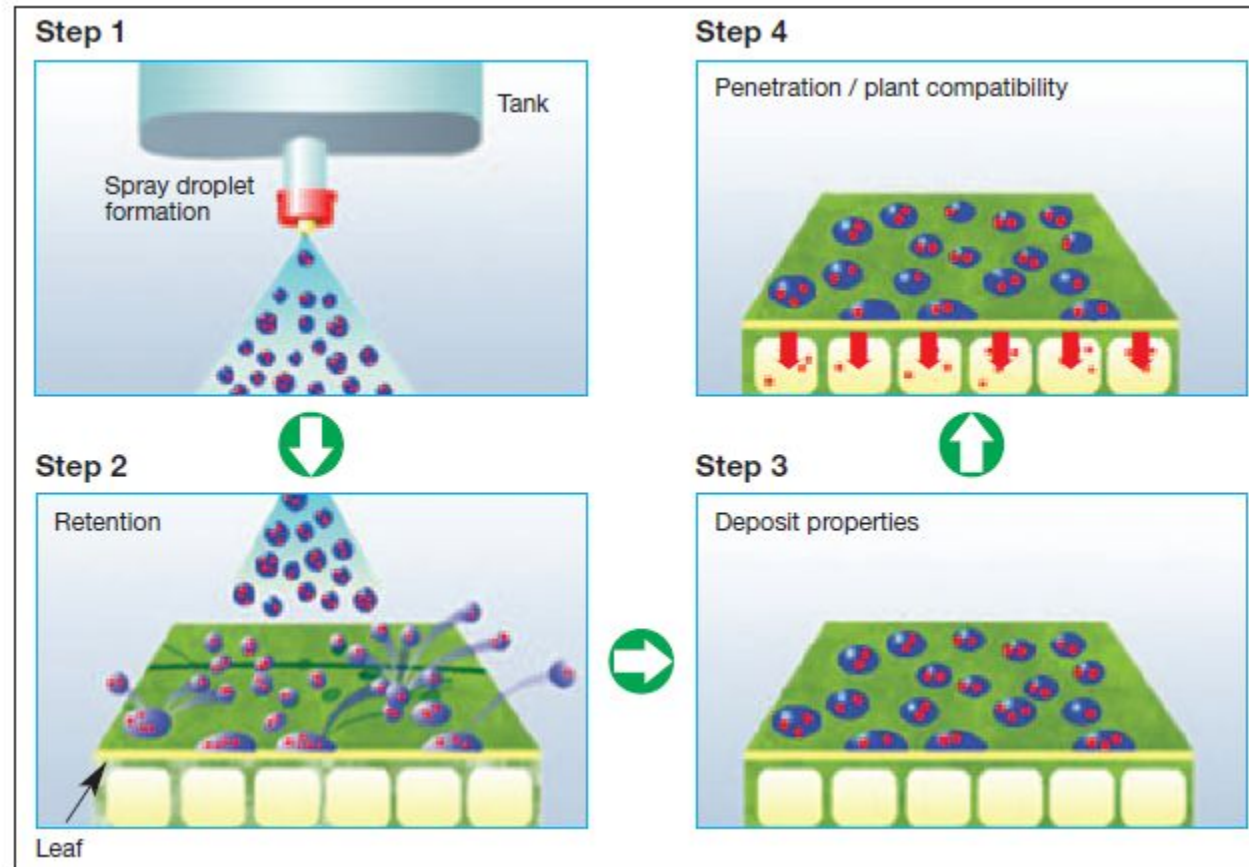
Pesticide	Surface moisture conditions	Experiment duration	Cumulated volatilization	Air temperature	References
		d	% of dose applied	°C	
Triallate	moist	14	29	10	Bor et al., 1995
Ethoprophos			24		
Parathion-ethyl			4		
EPTC	dry	14	26	16.5	Bor et al., 1995b
Triallate			19		
Parathion-ethyl			2.4		
Trifluralin	moist	4.2	13	12	Pattey et al., 1995
Triallate			21		
Lindane	moist	2	17.5	12	Sieber et al., 1993
Lindane			28		
Chlorthal-dimethyl	moist	21	18	19	Majewski et al., 1991
EPTC	moist	3	32	20	Clendening et al., 1990
Atrazine		17	0.6		
Chlorthal-dimethyl	moist	21	10	18.5	Ross et al., 1990
Trifluralin	dry	2.1	25	ND†	Taylor et al., 1976, 1977
	moist	7	90		
Heptachlor	dry	2.1	40		
	moist	6	90		
Lindane	dry	2.1	12		
	moist	6	90		
Chlordane	dry	2.1	2		
	moist	2.5	50		
Dacthal	moist	1.4	2		
Chlorphyriphos-ethyl	dry	3.2	0.64	25	Majewski et al., 1989, 1990
Diazinon			0.13		
Lindane			9.9		
Alachlor	moist	21	19	20	Glottfelty et al., 1989a
Toxaphene			31		
Atrazine			2.4		
Simazine			1.3		
Chlorpropham	moist	7	37	24.5	Turner et al., 1978
Heptachlor	moist	1	14	22 to 33	Nash, 1983
		11	60		
Trifluralin		1	8		
		11	60		
Fonofos	moist	4	18	-3 to 18	Whang et al., 1993
Chlorphyriphos-methyl			7		
Atrazine			0.7		

† Not determined.

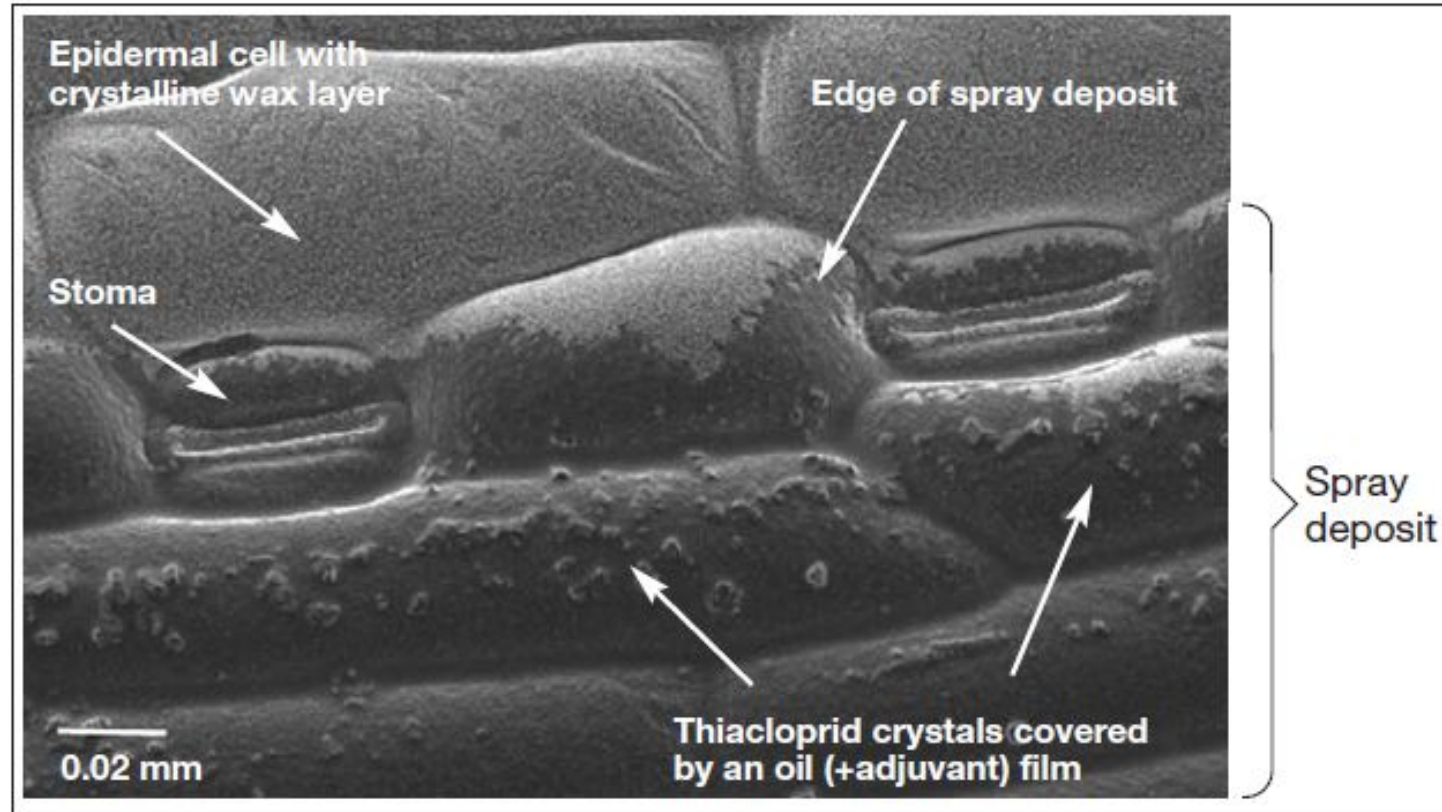
Pérdida volátil de superficies vegetales



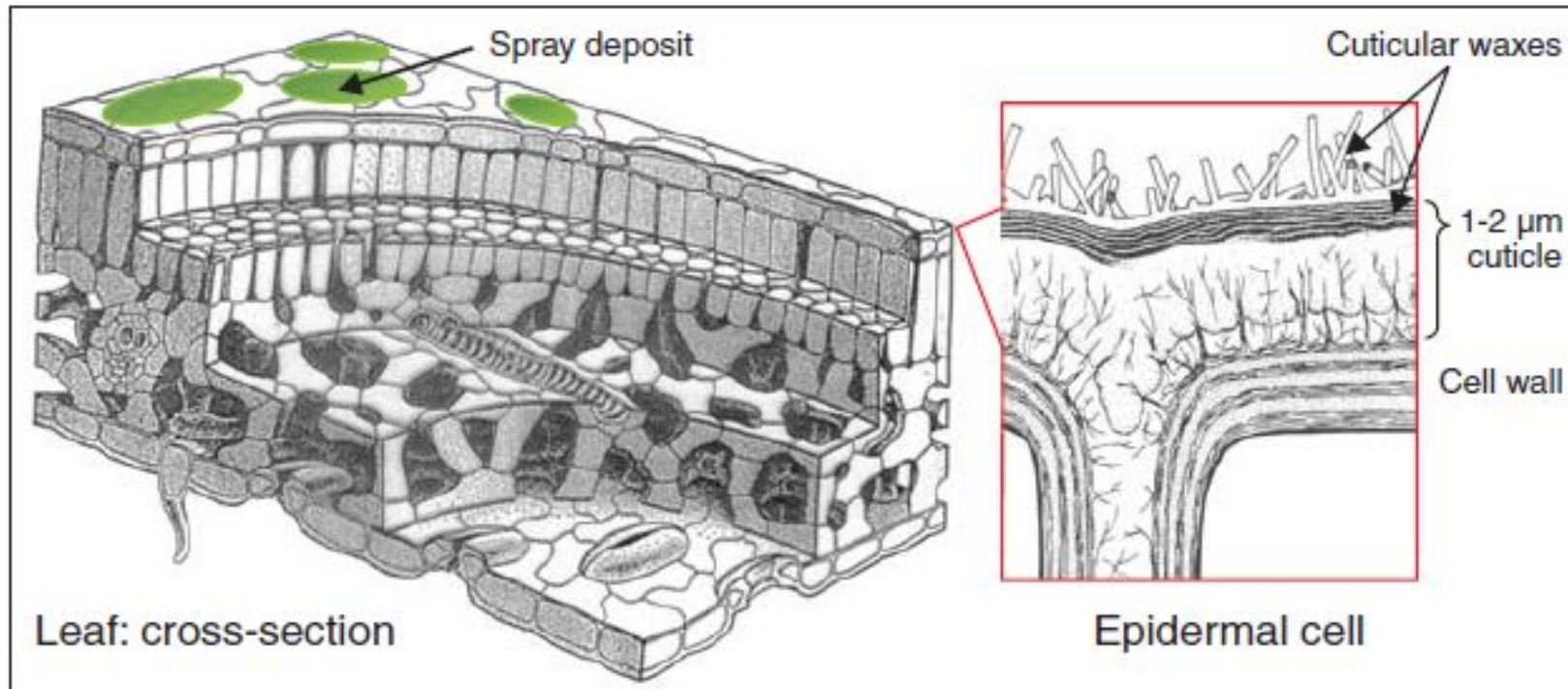
Transferencia de agroquímicos al objetivo



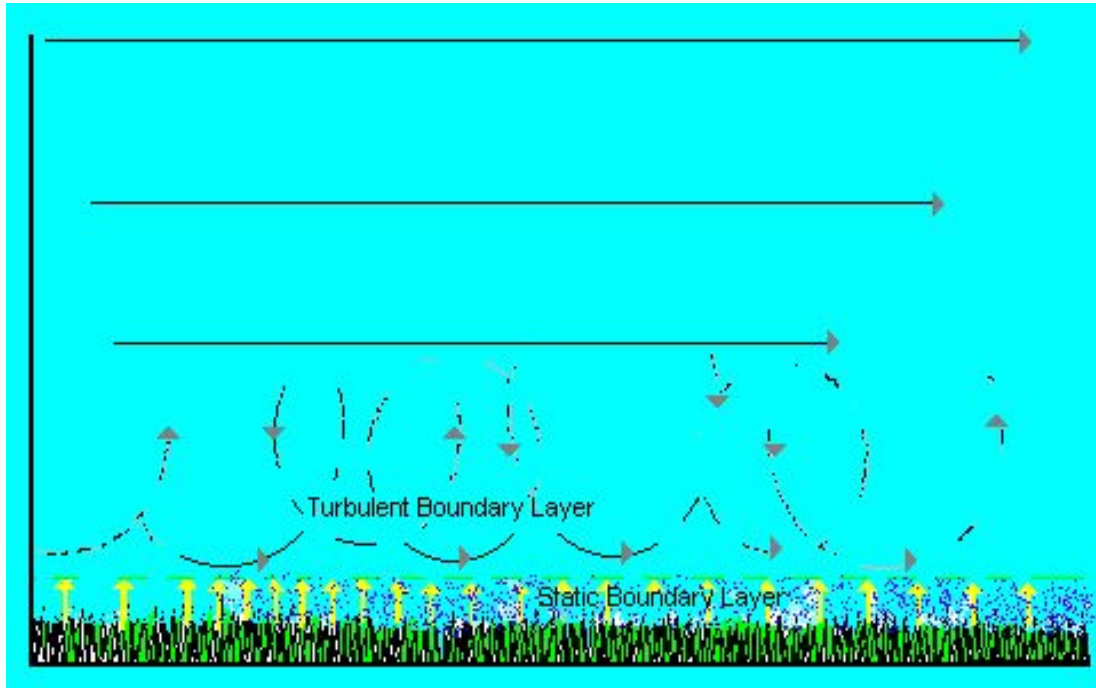
Depósito de pulverización de tiacloprid sobre una hoja de cebada (micrografía electrónica).



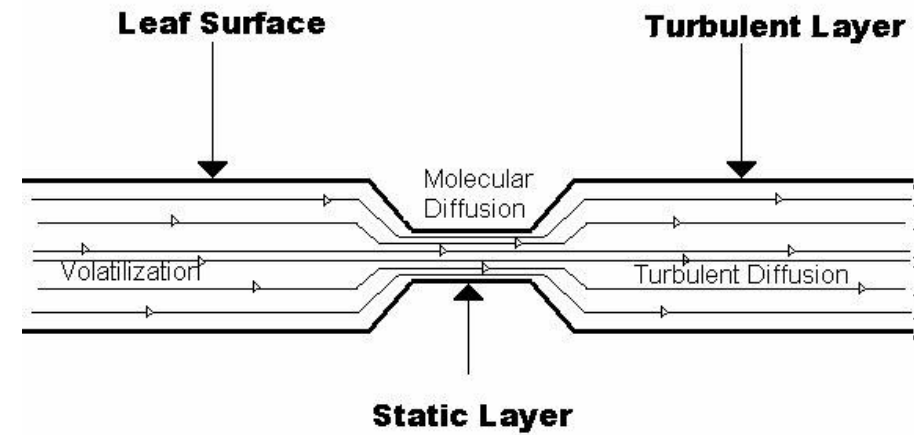
Depósito de agroquímicos en aerosol sobre la superficie de las hojas



Zonas de transporte atmosférico



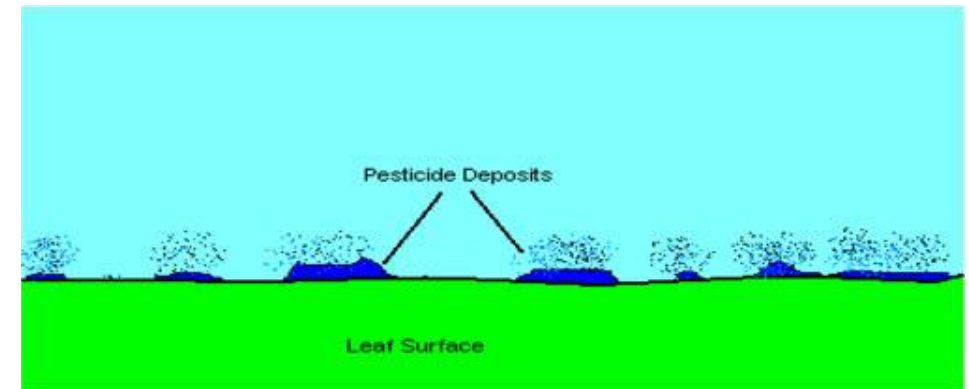
La ***difusividad*** de un soluto define la tasa de transferencia del soluto en un fluido dado bajo la fuerza impulsora de un gradiente de concentración.



Sigue la gradiente de concentración:

Superficie de la hoja a la atmósfera

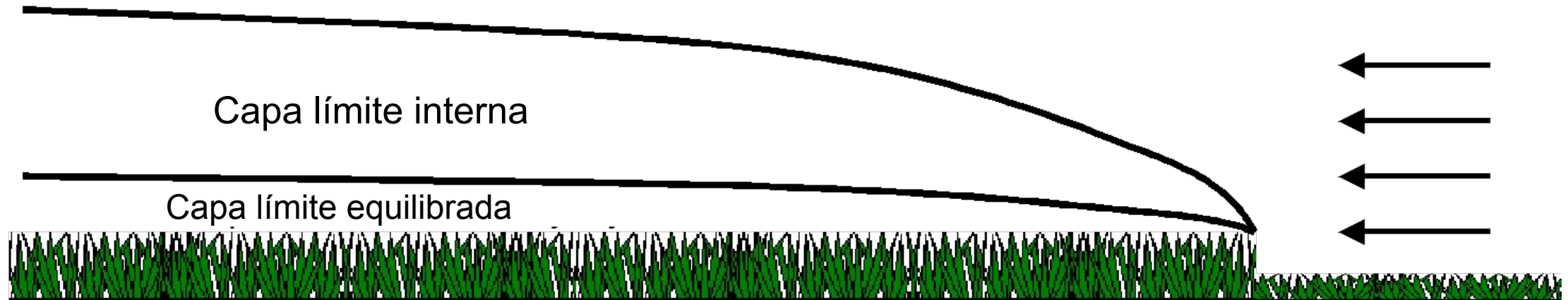
Deposición atmosférica en la superficie de la hoja





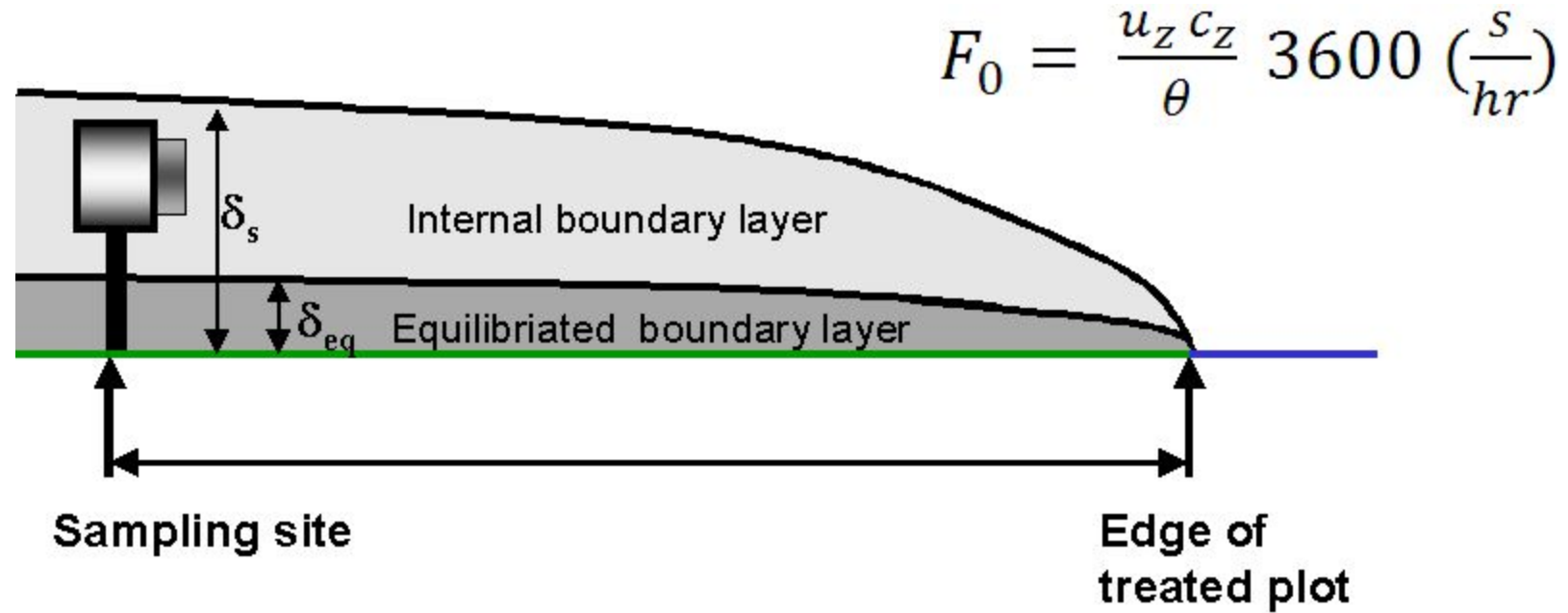


Límite atmosférico: región del aire cuyas propiedades se ven afectadas por las características de la superficie subyacente.



Formación de la capa límite a lo largo de una transición en longitud de rugosidad.
Las características del flujo de la capa límite interna se ven afectadas por las características de rugosidad de la superficie.
La capa límite equilibrada se ha ajustado completamente a las características de rugosidad de la superficie.

Método teórico de perfil de forma



F_0 - ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{hr}$) flujo de vapor de plaguicida del césped.

c_z - ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) concentración en el aire de vapor de plaguicida a la altura de muestreo, por encima de la parcela de césped.

u_z - (m/s) la velocidad media del viento en la copa a la altura de muestreo durante el intervalo de muestreo de aire.

θ - flujo horizontal normalizado (sin unidades), estimado utilizando el método TPS (Wilson et al, 1982)

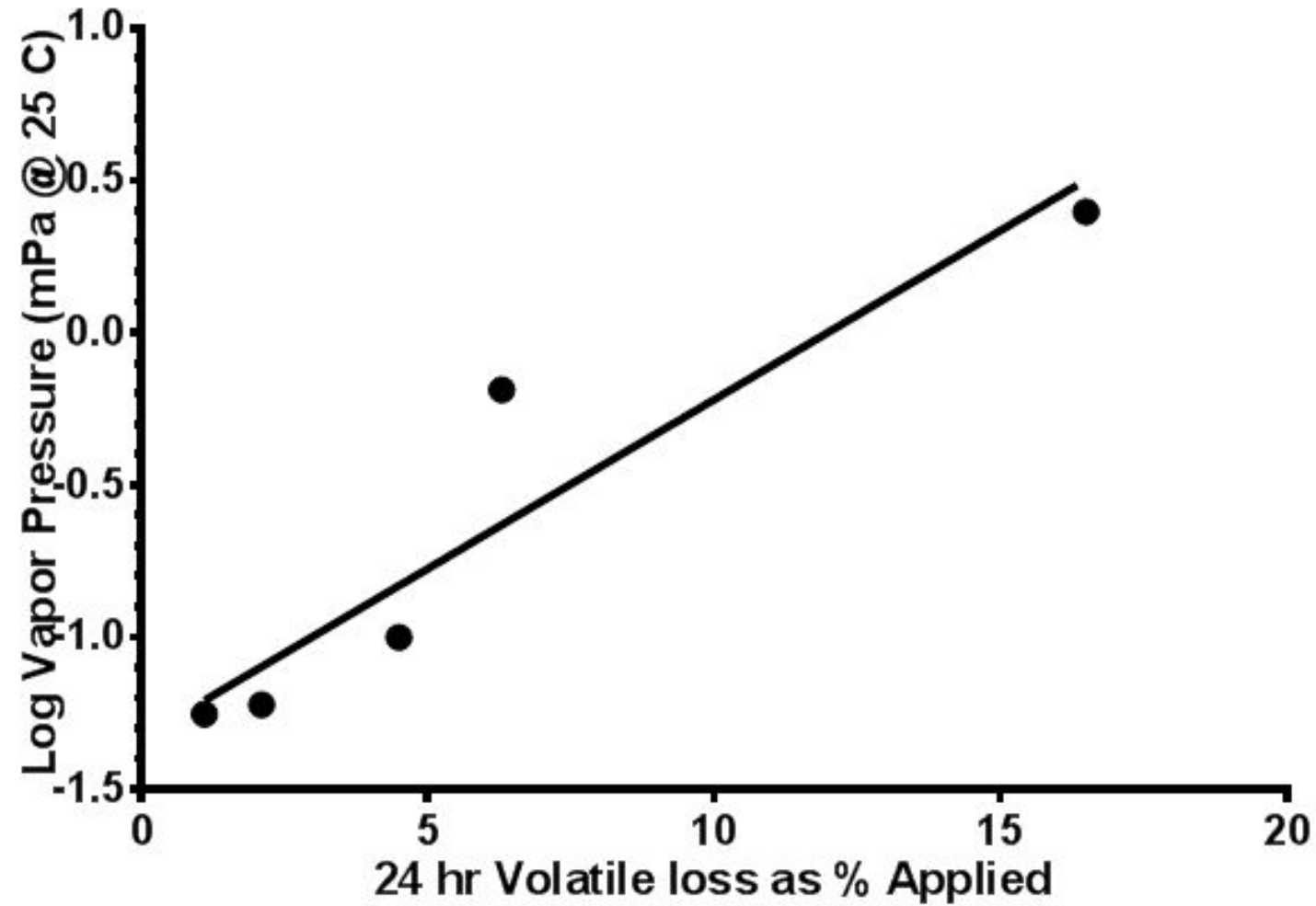
o el método de dispersión estocástica lagrangiana en tiempo inverso (BTLSD) (Flesch et al., 1995);

Altura de muestreo elegida para minimizar el error θ (del orden del 20%)

Pérdida volátil del césped como porcentaje aplicado

Pesticide	Application Rate (kg a.i./Ha)	24 hr volatile loss % Applied	Vapor Pressure (mPa, 25 °C)	Enthalpy of vaporization (kJ/mol)	Diffusion Coefficient (cm ² /s)
Chlorpyrifos	1.9	16.5	2.50		?
Ethofumesate	2.5	6.3	0.650		?
Triclopyr	1.1	4.5	0.170		?
Triadimefon	3.1	2.1	0.060		?
Propiconazole	2.2	1.1	0.056		?
Cyfluthrin	0.2	ND	0.004		?

Pesticide 24 Hr Volatile loss from Turfgrass



Propiedades de los herbicidas comunes

Nombre comercial	Nombre común	Vida media (días)	Koc	Sol. en agua mg/L	Presión de vapor (mm Hg)
Sencor	metribuzin	40	60	1220	1.0x10 ⁻⁵
Banvel	Dicamba (acid)	14	2	400000	3.4x10 ⁻⁵
Milestone	aminopyralid	35	11	2480	7.1x10 ⁻¹¹
Garlon	trichlopyr	30	210	260	3.0x10 ⁻⁸
Dual	metolachlor	90	200	530	3.1x10 ⁻⁵
Roundup	glyphosate	47	24000	530000	0
2,4-D	2,4 D acid	10	20	89	1.1x10 ⁻⁷
2,4-D ester	2,4-D butoxyethyl ester	7	500	100	1.0X10 ⁻⁷
Chopper	imazapyr	90	100	1100	1.3x10 ⁻¹¹
Velpar	hexazinone	90	54	3300	8.2x10 ⁻¹¹
Kerb	pronamide	60	800	15	8.5x10 ⁻⁵
Oust	Sulfometuron methyl	28	78	70	1.7x10 ⁻¹⁶
Goal	oxyfluorfen	35	100000	0.1	2.0x10 ⁻⁷
Prowl	pendimethalin	90	500	0.3	9.4x10 ⁻⁶
Buctril	bromoxynil	7	10000	0.8	4.8x10 ⁻⁶
Dachthal	DCPA	100	5000	0.5	2.5x10 ⁻⁶

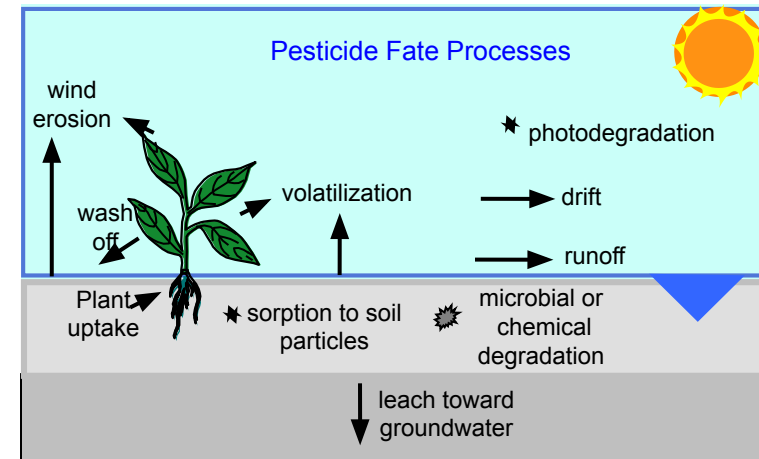
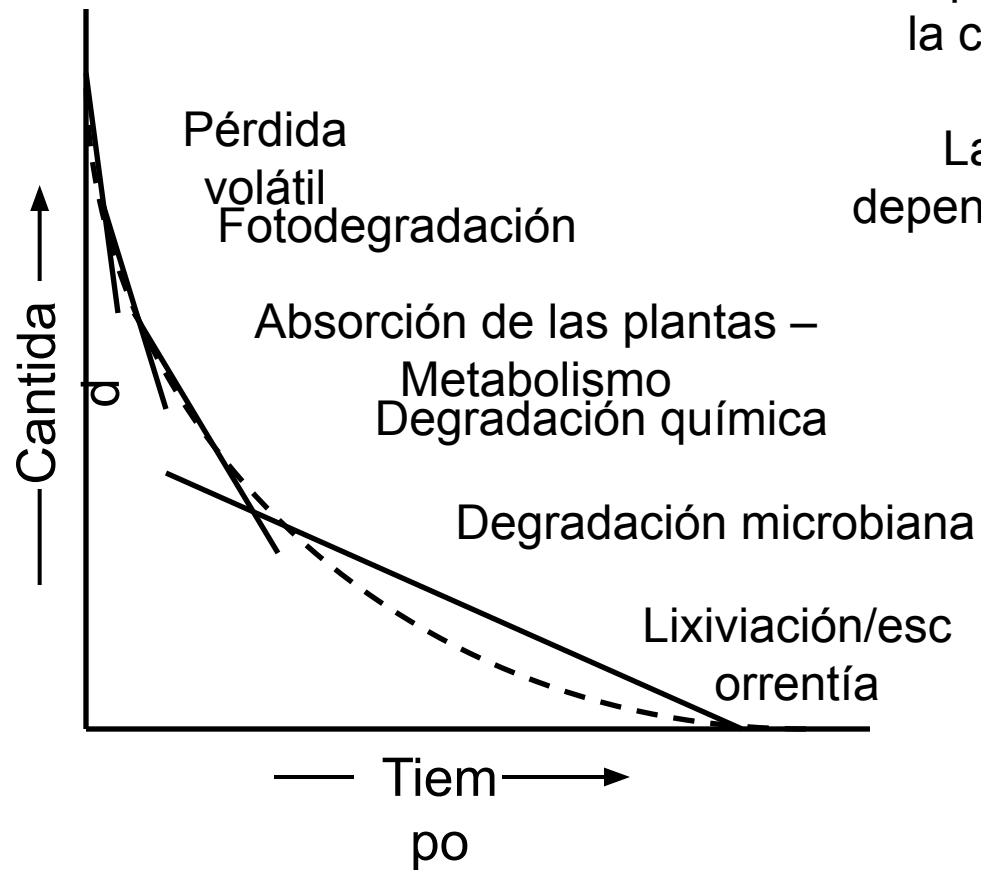
Destino de los plaguicidas en el campo

- Disipación de campo: suma de procesos químicos y biológicos que incluye:
 - Degradación química¹
 - Degradación biológica (microbiana + vegetal)¹
 - Fotodegradación²
 - Volatilización
- ¹ Aproximado con una constante de velocidad de 1er orden
- ² Aproximado con una pseudo constante de velocidad de primer orden

Disipación de plaguicidas en un campo desde un compartimento del suelo

Supuesto: los procesos de disipación competitivos se ajustan aproximadamente a la cinética de degradación de 1er orden

La velocidad y la vía que predomina dependen de las propiedades químicas y las condiciones ambientales.



Vida media de disipación de plaguicidas

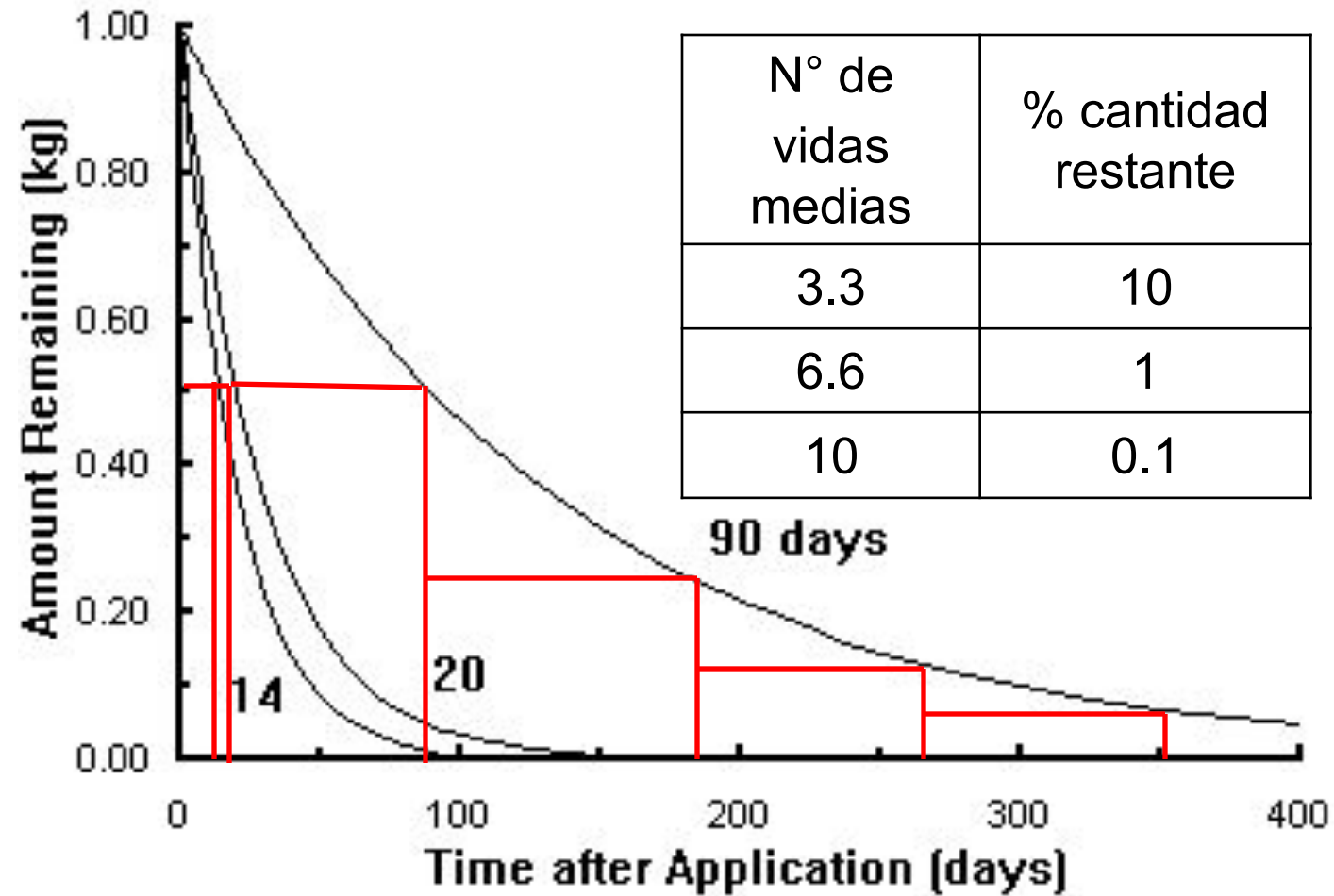
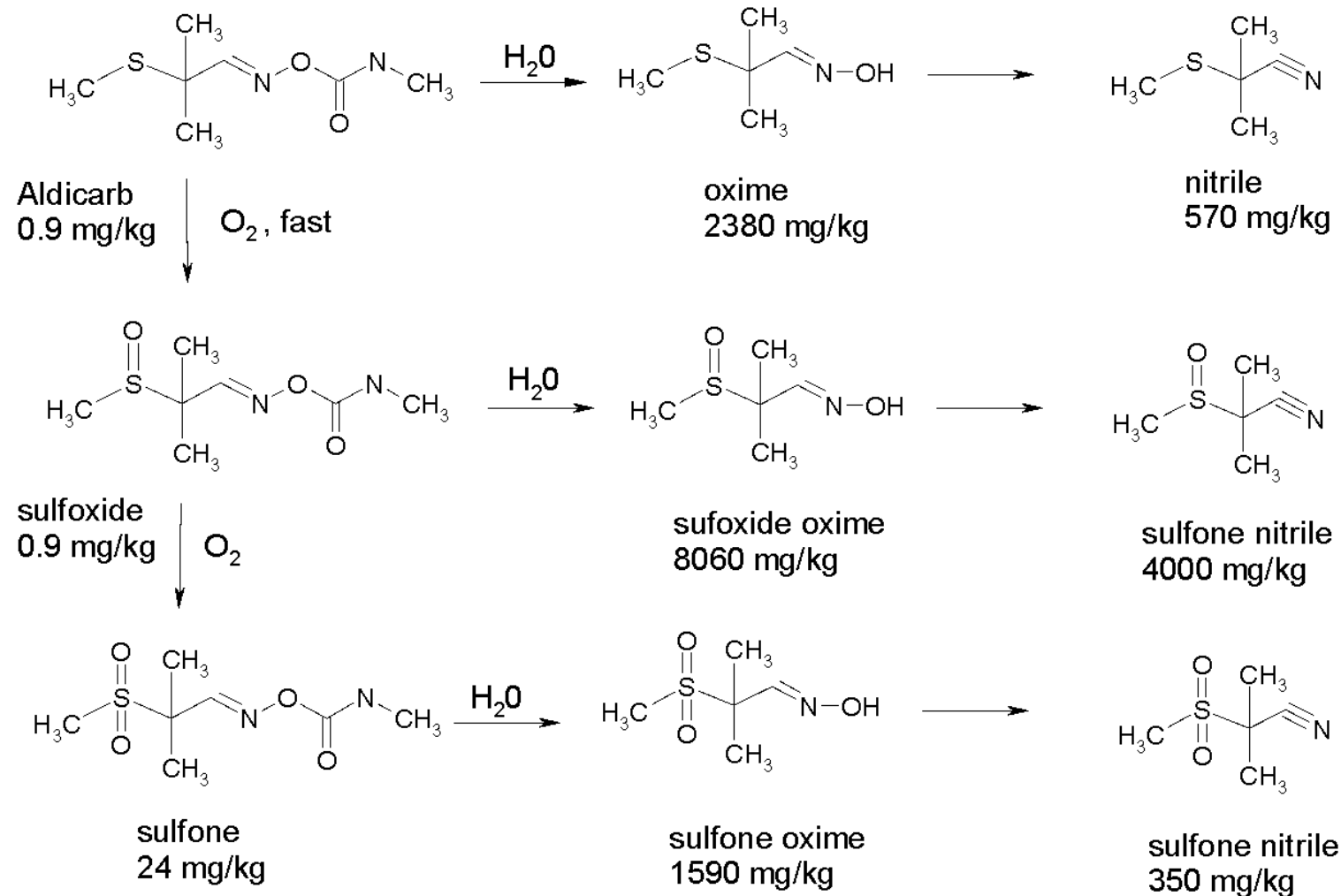


Figure 8: Proposed Metabolic/Degradation Pathway for Spirotetramat (BYI08330) in Soil

Vías de degradación del aldicarb y valores de LD₅₀ (administración oral aguda en ratas)





¿Transformación y pérdida a la atmósfera superior?

Plaguicida
liberado
a la atmósfera

Depositado en el
sitio

¿Transferencia masiva a
aguas superficiales?

Resumen

- Caracterizar el destino químico es importante para comprender la exposición humana y de la vida silvestre.
- El destino químico está determinado por las propiedades fisicoquímicas, la distribución inicial y las condiciones ambientales.
- Las estimaciones de exposición se basan en datos, mediciones o modelos existentes.