

## 4.4. PESTICIDAS

Bajo la denominación de **pesticidas o plaguicidas** se engbban los productos químicos empleados para combatir los parásitos de los cultivos, del ganado, de los animales domésticos y del hombre y su ambiente en general.

Se pueden clasificar de muy diferentes formas, por ejemplo, según su origen (naturales y sintéticos), naturaleza química, propiedades, campo y tipo de acción, etc.

Puede destacarse la clasificación según el objetivo o campo de acción al que están destinados los pesticidas, así, se conocen:

- **Insecticidas:** tóxicos para insectos.
- **Fungicidas:** combaten los mohos (hongos).
- **Herbicidas:** atacan malas hierbas.
- **Antibióticos:** inhiben el desarrollo de microorganismos patógenos.
- **Esterilizantes:** inhiben la reproducción de los insectos.

**Otros plaguicidas específicos:** **Acaricidas** (ácaros), **rodenticidas** (ratas), **molusquicidas** (caracoles), **nematocidas** (gusanos), **defoliantes** (hojas de plantas).

En un breve apunte histórico habría que señalar que hasta comienzos del siglo XX los plaguicidas utilizados eran compuestos inorgánicos y algunos insecticidas naturales, como la nicotina, la rotenona y piretrinas (extractos de plantas). Es a comienzos de siglo cuando empiezan a emplearse compuestos organometálicos (organomercúricos) y aceites. Los finales de la década de los 30 (síntesis del DDT) pueden señalarse como el comienzo de la era de los pesticidas orgánicos sintéticos, avanzando en el descubrimiento de sustancias cada vez más selectivas. El enorme beneficio del descubrimiento de estos compuestos sobre la salud y la agricultura ha ido contrastando con los graves problemas de carácter medioambiental de los mismos, incluidos los ocasionados sobre la propia salud humana.

La búsqueda de nuevas alternativas a estos productos parece ser el futuro hacia el que actualmente nos encaminamos.

**Formulación de un plaguicida:** este tipo de compuestos casi nunca se utilizan «puros» tal como se obtienen en la industria, sino que se acondicionan de manera adecuada. En su formulación se incluye la «materia o principio activo», más o menos diluida en un soporte sólido o disolvente líquido, junto a otras sustancias auxiliares.

En la actualidad existen del orden de 100.000 formulaciones distintas con unos 1.500 principios activos diferentes, con una mezcla de nomenclatura química y comercial que complica enormemente su identificación.

#### 4.4.1. Naturaleza de los pesticidas

De acuerdo con su estructura química se clasifican en inorgánicos y orgánicos. También existen algunos que tienen una naturaleza mixta, orgánica-inorgánica, son los denominados organometálicos (fundamentalmente organomercurícos y estánnicos). La mayor parte de los pesticidas empleados en la actualidad son de tipo orgánico sintético y por lo tanto serán tratados en mayor extensión.

**A) Pesticidas inorgánicos:** corresponden en una buena parte a compuestos de elementos tóxicos de carácter metálico y no metálico. Algunos ejemplos son:

- *Compuestos de arsénico:* acetato arsenito de cobre (II) o verde París,  
 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$   
 hidrogenoarseniato de plomo (II),  $\text{PbHAsO}_4$
- *Insecticidas fluorados:* criolita,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$   
 fluorosilicato de sodio,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$   
 fluoruro de sodio,  $\text{NaF}$
- *Fungicidas inorgánicos:* azufre  
 mezcla Burdeos o caldo bordelés,  
 $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$   
 hidroxidoururo de cobre (II),  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- *Herbicidas inorgánicos:* bórax o tetraborato de sodio,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   
 clorato de sodio,  $\text{NaClO}_3$   
 amidosulfonato de amonio ( $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{NH}_4$ )

**B) Pesticidas orgánicos:** como ya se ha dicho, son los utilizados en mayor extensión en las últimas décadas. Atendiendo a su composición química y estructura se los clasifica en diferentes grupos, siendo los más importantes:

1. *Hidrocarburos clorados.*
2. *Clorofenoxiácidos.*
3. *Organofosforados.*
4. *Carbamatos.*
5. *Otros.*

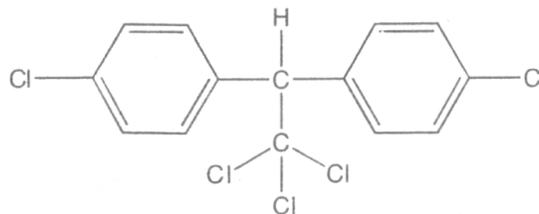
De todos ellos, quizá los organoclorados han sido los más estudiados, por dos razones: la primera fue el mayor uso de los mismos durante los treinta años que siguieron al final de la Segunda Guerra Mundial y la segunda es que este tipo de pesticidas son, en general, más persistentes (resistentes a la degradación) en el ambiente que los de otras clases.

## 1) Hidrocarburos clorados

Según su estructura química pueden clasificarse en varios grupos:

### a) DDT y análogos

Su estructura química responde al tipo del 1,1-bis(4-clorofenil)-2,2,2-tricloroetano o **d**icloro**d**ifenil**t**ricloroetano, denominado comúnmente como DDT. El isómero que se indica, con los sustituyentes de los anillos en posición para es el más activo de los posibles isómeros.

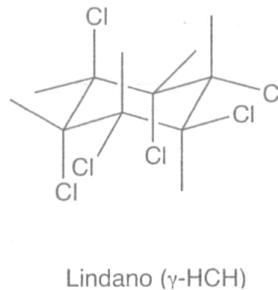
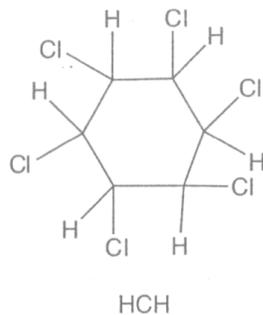


Principalmente debido a su elevada persistencia y bioacumulación se ha prohibido su empleo en los países más desarrollados.

El Metoxidor, que contiene dos grupos metoxi en los anillos en lugar de cloros, pertenece también a este grupo.

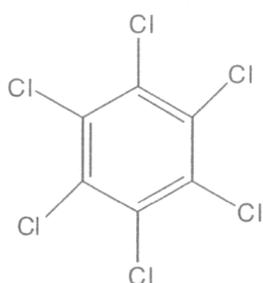
### b) Hexaclorociclohexanos y Clorobencenos

En este grupo se incluyen los isómeros del 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano entre los que destaca el isómero  $\gamma$ , en el que la posición relativa ecuatorial-axial de los átomos de cloro es e,e,a,a,a y que se conoce con el nombre de Lindano o  $\gamma$ -HCH (en alguna bibliografía aparece de forma incorrecta como hexaclorobenceno, BCH, debido a que se obtiene por cloración total del benceno).

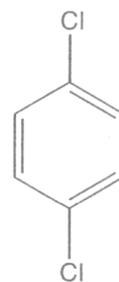


Algunos derivados policlorados del benceno se utilizan como plaguicidas, como el 1,4-diclorobenceno (insecticida fumigante) y el propio hexaclorobenceno, usado como fungicida, sobre todo en protección de la madera. Este es uno de los organoclorados integrantes de la lista de compuestos orgánicos persistentes a controlar.

Otros policlorobencenos se usan como intermedios en la síntesis de diferentes plaguicidas.



Hexaclorobenceno



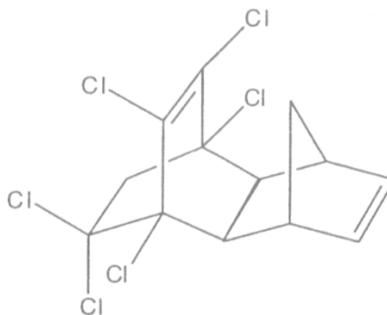
1,4-Diclorobenceno

### c) Ciclodienos dorados

Se caracterizan por tener al menos un ciclo con un doble enlace y por ser moléculas policloradas. El sufijo dieno no significa la posesión necesariamente de dos enlaces dobles, sino que alude a su síntesis por reacción tipo Diels-Alder.

Algunos muy conocidos son derivados del hexahidrodimetannaftaleno, como el Aldrín, Dieldrín y Endrín.

Otros como el Clordano y Heptadorno derivan del metanoindeno. Como ejemplo indicamos la fórmula del Aldrín.



Aldrín

### d) Terpenos dorados

Se obtienen por cloración de terpenos naturales o modificados, con introducción de varios átomos de cloro. Se formulan como mezclas complejas de diversos isómeros. El

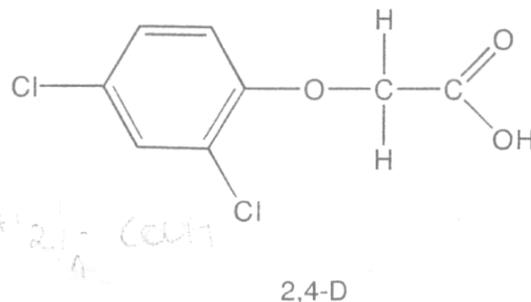
Toxafeno (derivado del Carfeno), insecticida de acción lenta, sería un ejemplo.

Estos grupos de organoclorados se utilizan como insecticidas, interfiriendo en la transmisión de los impulsos nerviosos en los insectos. La mayoría tienen una persistencia de años, como se puede observar en la Figura 4.5 (la mayor es la del DDT), frente a valores de 1 a 3 semanas de los compuestos llamados no persistentes. Se caracterizan también por una elevada solubilidad en grasas, lo que ocasiona su bioacumulación en la cadena trófica. No parece haber un grupo toxóforo (agrupación atómica en la molécula responsable del efecto tóxico) específico, sino una acción de las moléculas como un todo.

Estas propiedades, junto a la interrelación de muchos de ellos con los policlorobifenilos y a su toxicidad más o menos elevada, han llevado a este grupo a ser de los más cuestionados desde el punto de vista medioambiental.

## 2) Clorofenoxiácidos

Químicamente se trata de fenoxi derivados de ácidos orgánicos, con una estructura general  $\text{ArO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , siendo pesticidas activos cuando  $n$  es impar. Los más importantes son derivados del ácido acético con uno o más átomos de cloro en la molécula. Son herbicidas hormonales descubiertos en 1940, producen un crecimiento incontrolado y distorsionado de las plantas. Destacan el 2,4-D (Ác. 2,4-diclorofenoxiacético), conocido con el nombre de «agente naranja», y el 2,4,5-T (Ác. 2,4,5-triclorofenoxiacético), desgraciadamente famosos debido a su empleo como «armas químicas».



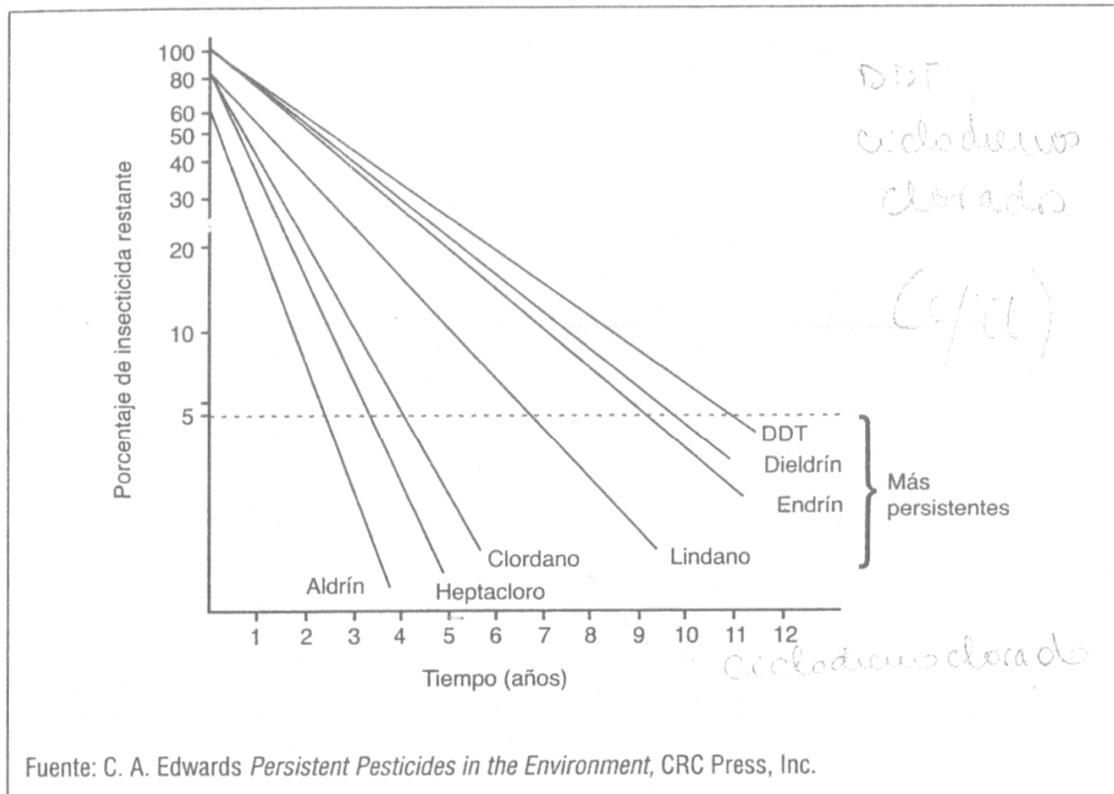
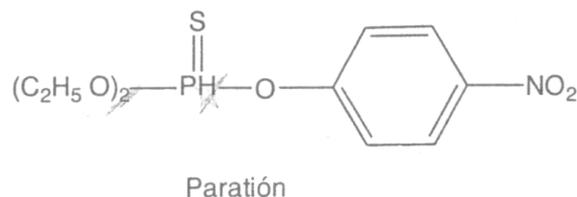


FIGURA 4.5. Persistencia de insecticidas organoclorados en el ambiente.

### 3) Organofosforados

Son derivados orgánicos de ácidos fosfóricos y tiosfosfóricos. Su actividad insecticida fue descubierta por G. Schrader durante la II Guerra Mundial. Se sintetizaron en torno a 300 organofosforados con fines militares. El primero con aplicación comercial fue el llamado tetrafosfato de hexaetil, y en realidad era una mezcla en la que el componente más activo resultó ser el pirofosfato de tetraetil (TEPP). Actualmente se conocen varios tipos, entre otros:

- Ésteres fosfóricos** (fosfatos de alquilo o arilo) como el DDVP (fosfato de 0-2,2-diclorovinilo y 0,0-dimetilo) o el TEPP ya mencionado.
- Ésteres tiosfosfóricos** (tiosfosfatos de alquilo o arilo) como el Paratión (tiosfosfato de 0,0-dietil y O-p-nitrofenilo) y el Metilparatión (dimetilo en lugar de dietilo).



- c) **Ésteres ditiofosfóricos** (ditiofosfatos) como el Malatión.
- d) **Ésteres fosfónicos** (fosfonatos) como el Dipterex y el EPN y **fosfinicos** (fosfinatos).

Los organofosforados inhiben la acción de la acetilcolinesterasa, cuya función biológica consiste en catalizar la hidrólisis de la acetilcolina, que rige las transmisiones de los impulsos nerviosos.

El grupo toxóforo en estos compuestos es del tipo  $OP(OR)_2$  o sus correspondientes tioderivados, que se incorporan a la enzima citada anteriormente.

Algunos organofosforados tienen toxicidades muy altas, incluso mayores que los organoclorados, como se puede ver en la Figura 4.6, pero sin embargo se los considera más aceptables que éstos desde el punto de vista medioambiental, por su corta vida en el ambiente y no acumularse en las cadenas tróficas. Las consecuencias de su elevada toxicidad pueden ser trágicas; en 1958 se atribuyeron 100 muertes en la India y más de 300 en Japón al uso poco cuidadoso del paratión.

#### 4) Carbamatos

Son compuestos derivados del ácido carbámico,  $H_2NCOOH$ , cuyas fórmulas son del tipo  $RRNCOOR$ . Su uso se ha desarrollado a partir de 1957, año en que se sintetizó el Carbaril (Sevin), N-metilcarbamato de  $\alpha$ -naftilo, que no es tan tóxico como el DDT y se descompone con gran rapidez, aunque esto lo hace menos eficaz como insecticida y son necesarias pulverizaciones repetidas.

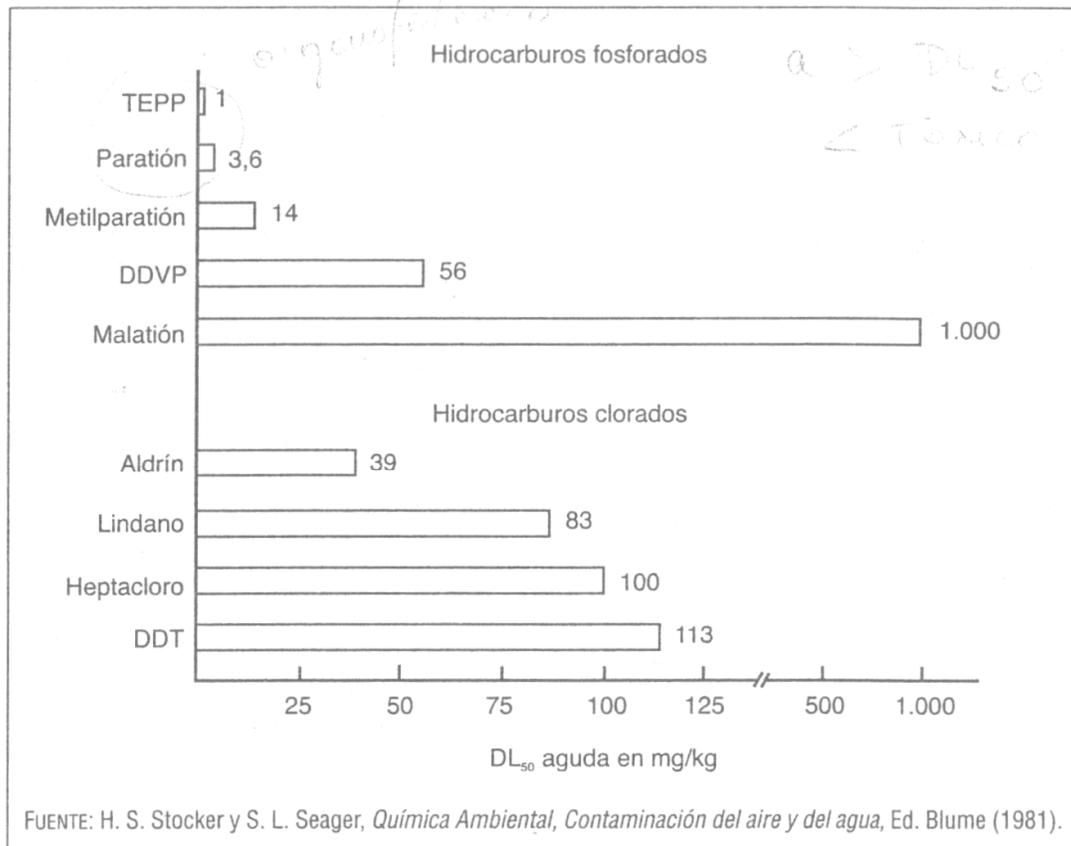
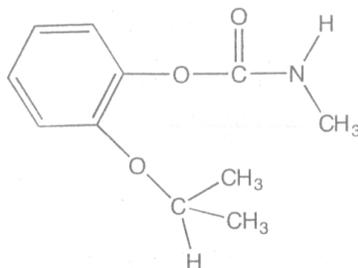


FIGURA 4.6. Toxicidad comparativa (DL<sub>50</sub>) en ratas de pesticidas organoclorados y organofosforados.

Actúan de forma semejante a los organofosforados, siendo el carbamoilo (RNHCO-) el grupo toxóforo.

Además de insecticidas, algunos carbamatos y tiocarbamatos se usan también como nematocidas, herbicidas y fungicidas.

Otro carbamato importante es el Baygon (N-metilcarbamato de 2-isopropoxifenilo).



## 5) Otros

Existen muchos otros tipos de pesticidas químicos, entre los que podríamos destacar:

- **Nitrofenoles:** los alquil o cicloalquilderivados de los dinitrofenoles, tales como el DNOC (2,4-dinitro-6-metilfenol) o el Dinoseb (2,4-dinitro-6-sebutilfenol) tienen una marcada acción insecticida. El aumento del número de átomos de carbono en la cadena lateral acrecienta la eficacia insecticida y disminuye la toxicidad. Se usan en frutales, en aplicaciones invernales, debido a su elevada fitotoxicidad.
- **Aceites insecticidas y acaricidas:** algunos aceites, procedentes de la destilación del petróleo, ejercen acción insecticida, debido fundamentalmente a su poder de penetración en las tráqueas de los insectos, lo que produce su asfixia.
- Podríamos reseñar muchos otros compuestos en cada uno de los grupos de plaguicidas, como **anilidas, ureas y triazinas** en herbicidas o **quinonas** y diversos tipos de **heterociclos** como fungicidas.

### 4.4.2. Problemas de contaminación planteados por el desarrollo de los plaguicidas

Debemos tener en cuenta tres aspectos esenciales desde el punto de vista de la contaminación ocasionada por los pesticidas: **toxicidad, persistencia y bioacumulación en el ambiente**. Estas propiedades pueden originar a su vez efectos secundarios en los ecosistemas, tales como desequilibrios ecológicos y mutaciones en las poblaciones de las especies a las que se pretende combatir.

Las contaminaciones de las aguas por plaguicidas suelen deberse a las actividades agrícolas: fumigaciones aéreas incontroladas, deposición o arrastre por la lluvia desde la atmósfera y escorrentía superficial del suelo y filtraciones a los acuíferos.

### LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES (COPs)

En mayo de 2001 se firmó el Convenio de Estocolmo, referente a los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs o POPs en nomenclatura inglesa). Este grupo de sustancias comprende una serie de compuestos tóxicos con las siguientes características: persistencia, bioacumulación y potencial de transporte a larga distancia.

Un número creciente de estudios sugiere que estas sustancias afectan a la capacidad reproductora, pues aumentan el riesgo de endometriosis, infertilidad y malformaciones congénitas, así como al equilibrio de los sistemas inmunológico y

hormonal; actúan en el desarrollo de varios tipos de cáncer y trastornos neurológicos y, quizá, también pueden ser causa de otras enfermedades, como demencias, Parkinson o diabetes.

Debido a dichas características, los COPs son considerados como unos de los contaminantes ambientales más peligrosos, actuando todos ellos como disruptores hormonales.

En la actualidad la lista de los COPs sometidos a la regulación del Convenio está integrada por doce sustancias, a las que se conoce con el nombre de la «docena sucia»: aldrin, clordano, DDT, dieldrin, dioxinas, endrin, furanos, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, policloro bifenilos (PCBs) y toxafeno. Casi todos ellos son pesticidas organoclorados, a excepción de los PCBs y las dioxinas y furanos.

El Convenio prevé la eliminación de la producción y uso de los siguientes COPs: aldrin, clordano, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno y PCBs; respecto al DDT, se restringe su producción y uso exclusivamente para el control de vectores de enfermedades (como la malaria).

Así mismo, se tomarán medidas para la reducción (y donde sea posible, la eliminación) de las emisiones de fuentes antropogénicas que originen la formación como subproductos de dioxinas, furanos, hexaclorobenceno y PCBs. Para ello se adoptarán medidas como la sustitución de materias primas, productos y procesos, y la adopción de las mejores técnicas disponibles para cada sector industrial.

También se identificarán las existencias de productos y residuos que contengan o estén contaminados con COPs, los cuales se eliminarán de manera que el contenido de COPs sea destruido o irreversiblemente transformado. En el caso concreto de los PCBs, el Real Decreto 1.378/1999 por el que se establecen medidas para la eliminación y gestión de los PCBs, PCTs y aparatos que los contengan, incluye dentro de su campo de acción los aparatos que contengan más del 0,05% en peso (50 ppm) de PCBs. En ese mismo sentido, la Orden de 28 de febrero de 1989 sobre gestión de aceites usados establece que a los aceites usados que contengan más de 50 ppm de PCBs les será de aplicación la regulación específica de estos últimos.

El Convenio también prevé la posibilidad de añadir nuevos compuestos a la lista actual de COPs, siempre que las nuevas sustancias cumplan con los requisitos de persistencia, bioacumulación y potencial de transporte a larga distancia.

## **1. Toxicidad**

Para referirse a ella se utiliza con bastante frecuencia la dosis letal 50 definida como mg de plaguicida por kg de peso del animal, necesarios para provocar la muerte del 50% de individuos de la especie considerada. Puede hacer referencia a toxicidad oral, crónica o

aguda, dérmica y por inhalación. Para el hombre las vías más frecuentes de intoxicación son a través del aparato respiratorio y de la piel. También se utilizan, entre otras unidades de medida, la concentración letal ( $CL_{50}$ ) y la concentración efectiva 50 ( $CE_{50}$ ), definidas en el apartado 3.2.9. En la Figura 4.6 ya se han indicado valores de la dosis letal 50 para algunos pesticidas.

Debe tenerse en cuenta que algunas sustancias pueden ocasionar efectos sinérgicos con otras, potenciando la toxicidad, así ocurre con el Malatión y el Dipterex o con el Malatión y el EPN.

Según el grado de toxicidad, los pesticidas se clasifican en tres grupos: A (poco tóxicos), B (medianamente tóxicos) y C (muy tóxicos).

## Toxicidad residual

Se distinguen dos posibilidades, la toxicidad residual que puede afectar a los alimentos o la que puede afectar al medio biológico.

- a) En alimentos se establecen límites permisibles, definidos como la máxima concentración de un plaguicida que puede contaminar un determinado alimento dispuesto para el consumo sin riesgo de generar toxicidad crónica. Se expresa en ppm. La tolerancia residual es la concentración máxima permitida para un plaguicida en un determinado alimento. Se establecen tomando en consideración el límite permisible y los niveles de contaminación resultantes al aplicar un plaguicida según una «buena práctica agrícola». Se expresa en ppm y no debe ser superior al límite permisible, oscilan entre 0,01-10 ppm según sea el plaguicida y el alimento.

Un aspecto todavía poco conocido es el de la toxicidad de los compuestos resultantes de la degradación química o metabólica de un plaguicida, que en ocasiones son tanto o más tóxicos que el compuesto original. Por ejemplo, el Paratión sigue un esquema como el que se indica, convirtiéndose en Paraoxón, compuesto más tóxico.



- b) La contaminación del medio biológico puede afectar a la flora y fauna de las zonas en que se aplican los plaguicidas e incluso a regiones mucho más lejanas (por ejemplo, pingüinos polares).

## 2. Persistencia

La persistencia de un plaguicida en el ambiente (aguas o suelos) se define como el tiempo necesario para que pierda el 95% de su actividad ambiental, o mediante el concepto de vida media, siendo ésta el tiempo que tarda en degradarse la mitad de la cantidad de pesticida aplicada. Este tiempo puede variar considerablemente de unos a otros pesticidas, como puede apreciarse en la Tabla 4.7. Se habla de pesticidas persistentes si la vida media es superior a 6 meses-1 año, moderadamente persistentes de 2 a 4 meses y fácilmente degradables si es inferior a 15 días.

Los procesos de degradación más importantes son de tipo bioquímico (biodegradación), así como de carácter químico (oxidación, hidrólisis, ...) y fotoquímico. La velocidad de biodegradación depende de diversos factores, entre los que cabe destacar:

- Estructura molecular: los compuestos aromáticos y halogenados son más resistentes y la velocidad de biodegradación disminuye al aumentar el peso molecular y al disminuir la solubilidad en agua.
- Temperatura, pH del medio y concentración de microorganismos.

## 3. Bioacumulación

Aunque la solubilidad en agua de los pesticidas es baja en general (especialmente los hidrocarburos clorados), debido a su persistencia y su elevada solubilidad en las grasas, al ser ingeridos pueden acumularse en el tejido adiposo, lo que produce su acumulación en la cadena trófica. Un ejemplo de bioacumulación se observa en la Figura 4.7 en relación al DDT:

La capacidad de producirse una mayor o menor concentración de pesticidas en los diferentes organismos acuáticos se puede medir mediante los denominados coeficientes o factores de bioacumulación (CB ó K<sub>o</sub>), calculados como:

$$CB = \frac{\text{Concentración de pesticida en el organismo acuático}}{\text{Concentración del pesticida en el agua}}$$

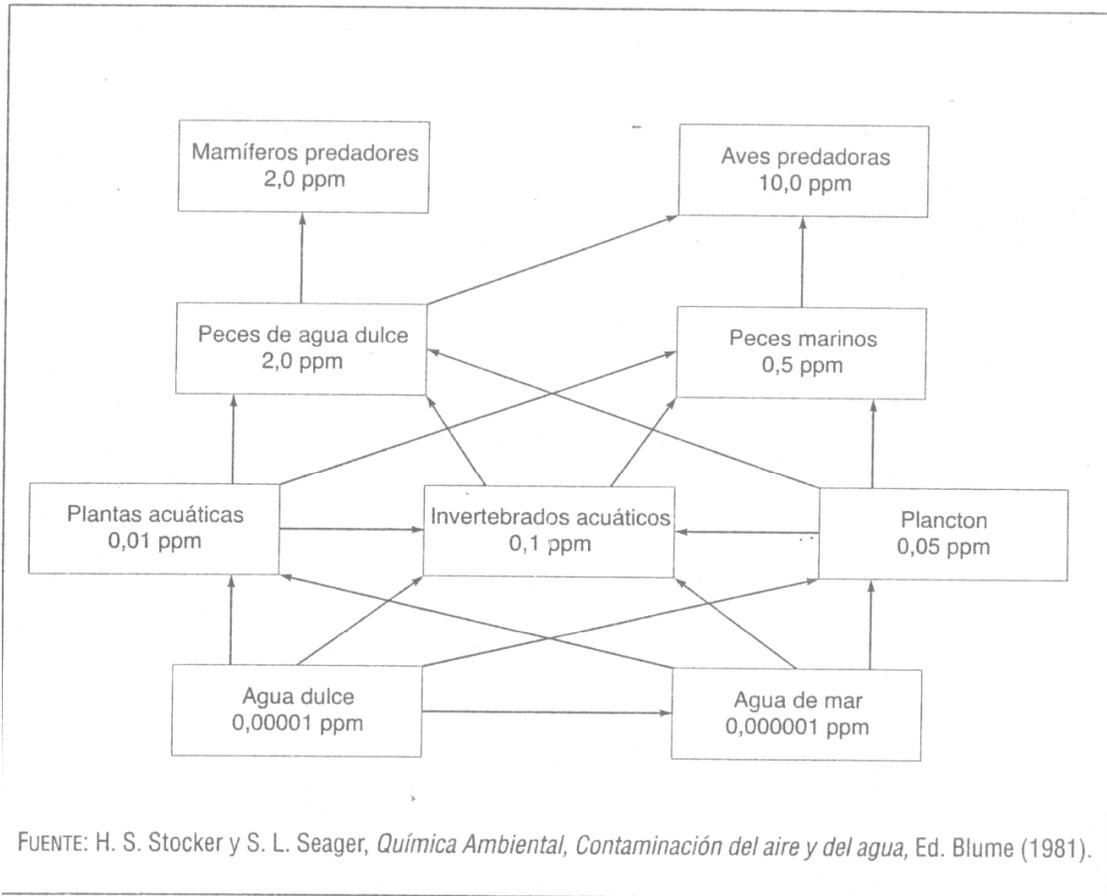


FIGURA 4.7. Concentración del DDT en una cadena trófica.

TABLA 4.7. Algunas propiedades de pesticidas

Grupo	Pesticida	EC <sub>50</sub> (Daphnia) µg/l 48 h	DL <sub>50</sub> mg/kg Ratas	Toxicidad Categoría	Vida media (años)		Persistencia (años) 95% de actividad	Solubilidad en agua (mg/l)	Solubilidad en grasas (mg/l)	CB peces
					Suelos	Aguas				
Hidrocarburos Clorados	Aldrin	28	40-50	BC	0,06-1,6	Más de 6 meses	1-6	0,01		
	Dieldrin	25	50	BC	0,5-3	Más de 6 meses	5-25	0,18	3.700	7.600
	DDT	0,36	115-250	B	2-15	Más de 6 meses	4-30	0,0012	330	52.500
	Lindano	460	125	B	0,04-0,7	Más de 6 meses	3-10	7	800	470
Organofosforados	Malatión	1,8.10 <sup>3</sup>	1.000-1.500	A	3-7 días	< 2 semanas		145		
	Paratión	600	3,6-8	C	7-10 días	< 2 semanas		24		
Clorofenoxiácidos	2,4-D	1,8.10 <sup>5</sup>				< 2 semanas		890		
	2,4,5-T					< 2 semanas		280		
Carbamatos	Carbaryl	40 (Gammarus)	540	B		< 2 semanas		40		140
	Carbofurano					6 semanas-6 meses	700			
Otros	Atrazina				1-8 días			30		3-10

Estos coeficientes dependen tanto de la naturaleza del pesticida como del organismo en el que se acumula. Los plaguicidas del grupo de los hidrocarburos clorados que tienen un alto carácter lipófilo y exhiben una fuerte capacidad de bioconcentración, tienen valores del CB tan elevados como 52.500 (DDT), 7.600 (Dieldrin) o 470 (Lindano).

#### **4. Desequilibrios ecológicos**

Se puede observar tanto la multiplicación desorbitada de unas especies como la disminución de población de otras. Por ejemplo, el uso del DDT y HCH en frutales produjo aumentos espectaculares de algunos ácaros. Otras veces se detectaron alteraciones en el plancton y disminución de crustáceos y peces en las aguas.

#### **5. Resistencia**

El desarrollo de mecanismos bioquímicos de defensa frente a los plaguicidas puede dar lugar a razas resistentes a las mismas; por ejemplo, la mosca y el escarabajo de la patata lo son al DDT.

En la Tabla 4.7 se recogen, para varios pesticidas de diferentes grupos, los valores de algunas de las propiedades que más importancia tienen desde el punto de vista medioambiental y que han sido comentadas anteriormente.

#### **4.4.3. Alternativas al uso de pesticidas químicos**

Todos los problemas de contaminación asociados a los plaguicidas químicos han despertado un gran interés en buscar alternativas a su uso. Las investigaciones se orientan en diferentes campos, entre los que podemos citar:

- a) Uso de controles biológicos: mediante el empleo de depredadores o parásitos naturales.
- b) Desarrollo de variedades de plantas más resistentes a insectos y enfermedades.
- c) Empleo de atrayentes (sexuales, luz, sonido) y eliminación posterior en las trampas.
- d) Control genético mediante esterilidad, por ejemplo, de los insectos.
- e) Manipulación hormonal para evitar el desarrollo a la etapa adulta de los insectos.

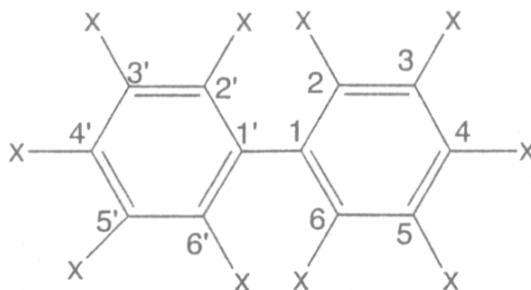
- f) Control bioambiental mediante el uso de prácticas agrícolas que afecten negativamente a las plagas (demora de la siembra, eliminación de restos tras la cosecha...).

## 4.5. POLICLOROBIFENILOS (PCBs) Y DIOXINAS

Los policlorobifenilos (PCBs) y las dioxinas son dos importantes grupos de contaminantes orgánicos polihalogenados que se estudian en conjunto por presentar una serie de similitudes en cuanto a estructura, propiedades químicas y un amplio rango de propiedades medioambientales, aunque el origen de su presencia en el medio ambiente sea distinto en el caso de unos y otras.

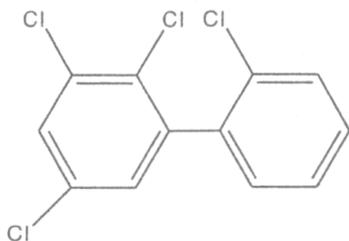
### 4.5.1. Policlorobifenilos (PCBs)

La estructura de estos compuestos, que responde a la fórmula general  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$  pudiendo  $n$  adoptar cualquier valor entre 1 y 10, es la de la figura.

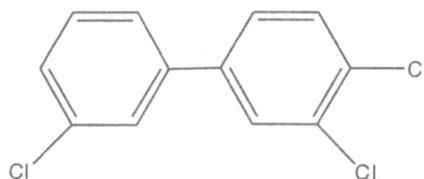


PCB: Fórmula general  
X = Posibles puntos de sustitución de Cl

Existen teóricamente hasta 209 PCBs diferentes según el grado y tipo de sustitución, aunque solamente se han encontrado 130 de los mismos en las mezclas comerciales que se utilizan. La nomenclatura de estos compuestos indica las posiciones de los carbonos con sustituyentes halogenados, asignando la numeración principal al anillo con mayor número de átomos de cloro. Se señalan a continuación algunos ejemplos:



2,2',3,5-tetraclorobifenilo



3,3',4-triclorobifenilo

También se utilizan nombres comerciales, los más comunes son los Arodor empleados por el principal fabricante, Monsanto Chemicals; otros fabricantes utilizan nombres como Clfeno, Pyraleno, etc. Las mezclas comerciales se suelen encontrar como líquidos o resinas.

Dentro de este grupo de contaminantes se induyen también los polibrombifenilos (PBBs) y los policlorterenilos (PCTs), que son sustancias menos abundantes.

Los PCBs son estables a temperaturas elevadas (hasta 800°C), no inflamables y poseen baja conductividad eléctrica; son resistentes a los ácidos, bases y a la oxidación y sólo ligeramente solubles en agua. Estas características los hacen muy adaptables a diversos usos, como:

- a) fluidos de transferencia de calor en intercambiadores térmicos industriales
- b) aislantes en grandes condensadores y transformadores de energía eléctrica
- c) fluidos hidráulicos
- d) plastificadores en películas de polímeros
- e) agentes ignífugos e impermeabilizantes en diversas formulaciones de pinturas, adhesivos, tintas de impresión, plásticos, etc.

Se usan mucho desde los años 30 (se descubrieron en 1881), aunque, debido a su peligrosidad ambiental, el empleo de PCBs está muy restringido en la actualidad, sobre todo en sistemas abiertos, donde no puedan controlarse su dispersión y gestión adecuada.

En sistemas cerrados (intercambiadores, grandes condensadores y transformadores, ...) están aún permitidos, pero sometidos a un gran control. El límite de la EPA en las corrientes de agua es de 0,01 ppb.

### ***Problemas medioambientales***

Los PCBs se encuentran entre los contaminantes más persistentes en el ambiente

debido a su gran estabilidad y su muy lenta biodegradabilidad, por lo que se encuentran en la lista de COPs a controlar. Se estima que la vida media de los PCBs en el medio ambiente oscila entre 10 y 15 años.

Al igual que los pesticidas organoclorados, su elevada persistencia y solubilidad en grasas les confiere un elevado carácter bioacumulativo en la cadena alimenticia. Los policlorobifenilos se acumulan en los organismos acuáticos con coeficientes de bioacumulación superiores a 10.000, llegando a citarse en la bibliografía valores entre  $10^5$ - $10^6$  para algunos organismos marinos.

A pesar de su baja solubilidad en agua, pueden ser adsorbidos en los sólidos en suspensión y en los sedimentos de los fondos acuáticos, donde se pueden alcanzar valores de partes por millón.

Su introducción en el ambiente se produce fundamentalmente de forma accidental, vaporización en aplicaciones en sistemas no cerrados y mala gestión de residuos que los contengan.

La toxicidad depende del grado y tipo de sustitución de los átomos de cloro. Así, la toxicidad es mayor en los menos sustituidos, diorto y mono-ortoclorados, y la solubilidad en grasas aumenta también de la misma forma.

Sus efectos fisiológicos son similares al DDT, no son de una toxicidad aguda, pero sí de efectos crónicos a largo plazo. Parecen ser inhibidores enzimáticos más eficaces que el DDT (por ejemplo la delgadez de algunas cáscaras de huevo se debe a ellos). La toxicidad es mayor para invertebrados y para el crecimiento de las plantas.

#### **4.5.2. Dioxinas y Furanos**

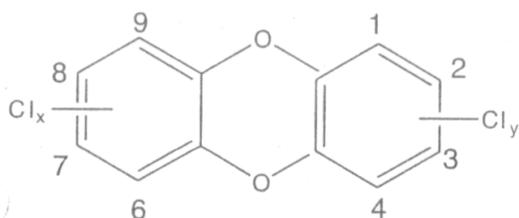
Las dioxinas y furanos corresponden a los nombres vulgares de dos grupos de sustancias contaminantes organocloradas: las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y los policlorodibenzofuranos (PCDFs). A veces se engloba a todos ellos bajo el nombre de dioxinas. Algunos de los miembros de estas familias son los productos químicos más tóxicos conocidos en la actualidad. Parece probado el carácter cancerígeno, mutagénico y teratogénico de estos compuestos.

En los últimos años ha crecido considerablemente el interés por el estudio de estas sustancias, tanto por su carácter altamente tóxico como por haberse visto implicadas en algunos graves incidentes de contaminación ambiental. En 1977, se descubrió la emisión de dioxinas en los procesos de incineración de residuos, lo que, lamentablemente, ha incrementado el interés por las mismas.

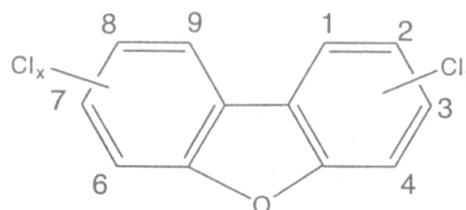
Entre los episodios de contaminación más relevantes se encuentran las intoxicaciones masivas por consumo de arroz contaminado en Yusho (Japón, 1968) y Cheng (Taiwan, 1979), el uso de herbicidas contaminados en la guerra de Vietnam (1962-70), el incendio

de transformadores en Binghamton (USA, 1981) y sobre todo el escape de dioxinas en Seveso (Italia, 1976).

La estructura química de dioxinas y furanos corresponde a dos grupos de éteres aromáticos policlorados, con origen y propiedades ambientales semejantes, cuyas fórmulas corresponden al tipo:



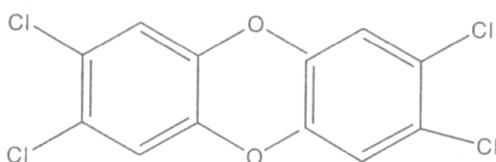
Estructura química de las dioxinas



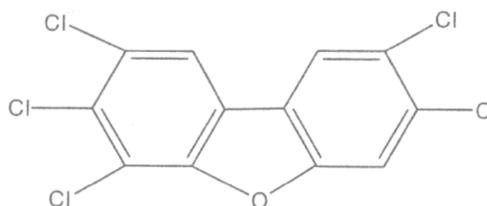
Estructura química de los benzofuranos

x e y pueden tener cualquier valor de 1 a 4 (nº de átomos de cloro en cada anillo)

Los anillos bencénicos pueden presentar diferentes grados y tipos de cloración, variando el número total de átomos de cloro entre 1 y 8. En total son posibles 75 dioxinas y 135 furanos diferentes. La nomenclatura se basa en la numeración indicada en las estructuras tipo señaladas, otorgando la numeración más baja posible a los átomos de carbono que soportan los sustituyentes clorados. En la figura que se indica a continuación se presentan dos ejemplos, la dioxina más tóxica que se conoce, un tetracloro derivado (TCDD), con una  $DL_{50} < 0,6 \mu\text{g}/\text{kg}$  para la cobaya y el isómero furánico más tóxico.



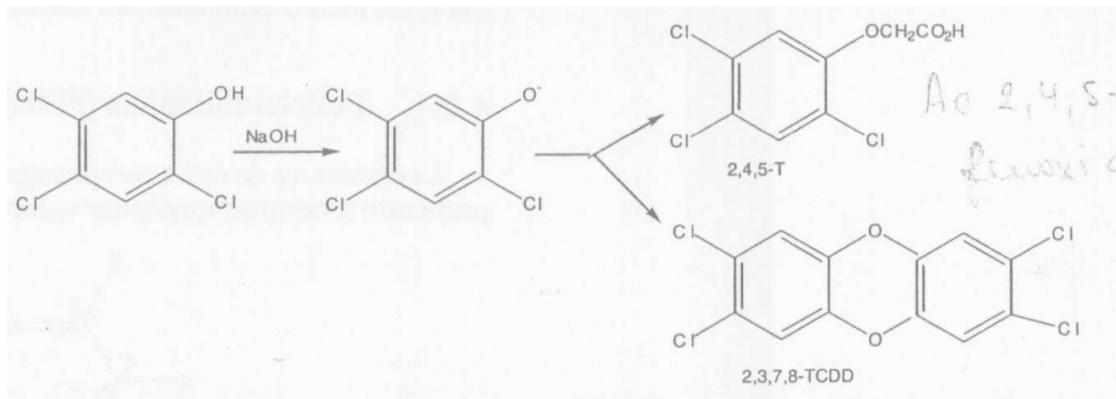
2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina  
(2,3,7,8-TCDD)



2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano  
2,3,4,7,8-PCDF

Las dioxinas y furanos no son compuestos con aplicaciones conocidas y su presencia en el ambiente tiene un origen de producción indeseada. Las fuentes de estas sustancias en el medio ambiente son de dos tipos diferentes. Así, pueden hacer su aparición:

1. Como subproductos de procesos químicos que involucren cloro y compuestos orgánicos aromáticos. Como ejemplo podemos indicar la generación de la 2,3,7,8-TCDD como subproducto en la síntesis del pesticida 2,4,5-T



## 2. Como posibles productos de combustión de compuestos organoclorados.

En el primer tipo de fuentes se puede destacar la formación indeseada de estos contaminantes como subproductos en la síntesis de clorofendos y determinados pesticidas organoclorados, como en el caso comentado del 2,4,5-T. La síntesis de pesticidas conduce a la formación de dioxinas, mientras que la de PCBs origina furanos. También pueden aparecer restos de dioxinas, mientras que la de PCBs origina furanos.

También pueden aparecer restos de dioxinas en aguas residuales de industrias n diversas: el sector de las papeleras con blanqueo con cloro es el más conocido.

En cuanto al segundo tipo de fuentes, debemos induir los procesos de combustión tales como incineración de residuos sólidos, plantas de combustión de carbón o incendios donde estén presentes compuestos orgánicos dorados (PVC, PCBs, clorofendos, ...), así como las reacciones a alta temperatura entre moléculas orgánicas no doradas y iones cloruro.

### **Problemas medioambientales**

Al igual que los PCBs, se trata de sustancias muy persistentes en el ambiente, solubles en grasas y por lo tanto con elevado carácter bioacumulativo. La resistencia a la degradación aumenta con el contenido de cloro en los compuestos. Su vida media se estima que es superior a un año. Se han medido factores de bioacumulación en organismos acuáticos por encima de  $10^4$ .

Aunque la solubilidad de las dioxinas y furanos en agua es muy baja (0,2 ppb para el TCDD), son adsorbidos en la materia en suspensión y coloidal de las aguas, en los sedimentos y en la materia orgánica de los suelos, al igual que ocurre con los policlorobifenilos. Las concentraciones medidas de dioxinas en aguas naturales están por debajo de 1 pg/l.

Se trata de sustancias extremadamente tóxicas, incluso para los mamíferos, con efectos

agudos y crónicos. La  $DL_{50}$  del TCDD, en cerdos, es solamente de 2 mg/kg. Los órganos más intensamente atacados son el hígado y el sistema nervioso. La Unión Europea ha establecido el límite de dioxinas que puede asimilar sin riesgo una persona en 1-10 pg/kg, peso-día.

Debido a que las muestras reales de dioxinas son mezclas de diferentes isómeros se evalúa la toxicidad de las mismas definiendo los llamados **factores de equi-**