
**GOLFO DE MÉXICO. CONTAMINACIÓN E IMPACTO AMBIENTAL:
DIAGNÓSTICO Y TENDENCIAS**

Viveros Ruiz, A.D., 2013. Química y ecotoxicología de los fungicidas, p. xx-xx. En: A.V. Botello, J. Rendón von Osten, J. Benítez y G. Gold-Boucht (eds.). Golfo de México. Contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias. UAC, UNAM-ICMYL, CINVESTAV-Unidad Mérida. xxx p.

Química y ecotoxicología de los fungicidas 1

Alma Delia Viveros Ruiz

RESUMEN

Los fungicidas son sustancias que eliminan a los hongos o evitan su desarrollo. Debido a que, para actuar, requieren tener una alta especificidad y eficacia y a que los hongos desarrollan resistencia hacia ellos con relativa facilidad, se han sintetizado numerosos fungicidas de diversa naturaleza química. Este grupo de plaguicidas es importante debido a que las condiciones ambientales de los países tropicales favorecen el desarrollo de hongos que afectan la producción agrícola, así como el almacenamiento de alimentos, fibras y productos industriales. En este capítulo se resumen las características químicas de los principales grupos de fungicidas, su modo de acción y sus efectos indeseables en el ambiente.

Palabras clave: fungicidas, química, ecotoxicología.

ABSTRACT

Fungicides are substances that kill fungi or prevent their development. Since fungicides must be very specific and highly effective, while fungi very easily become resistant to their action, numerous fun-

gicides with diverse chemical natures have been synthesized. Fungicides are important since environmental conditions in tropical countries favor the growth of fungi that affect agricultural production as well as the storage of grain, fibers and industrial products. This chapter summarizes the chemical characteristics of the main groups of fungicides, as well as their mode of action and adverse effects on the environment.

Key words: fungicides, chemistry, ecotoxicology.

INTRODUCCIÓN

Los fungicidas son sustancias que eliminan los hongos o controlan su desarrollo, generalmente, a causa de que inhiben su respiración o alteran tanto sus vías metabólicas como la biosíntesis de ADN, ARN, proteínas y esteroides (Rouabhi, 2010).

Por su amplio uso, los fungicidas son sustancias de gran importancia. Actualmente hay un número elevado de compuestos con acción fungicida, los cuales pueden prepararse en distintas formulaciones comerciales para satisfacer necesidades precisas. Una de las características deseables en un fungicida es que ofrezca un control eficaz y consistente de la enfermedad (Hamdy, 2007).

La mayoría de los fungicidas protegen a las superficies o a las plantas. Se aplican como polvos o en forma de aerosol a la planta antes de la posible infección por las esporas de los hongos. Algunos se aplican de forma terapéutica, una vez que se ha manifestado la enfermedad. Otros, sin embargo, se aplican a la raíz y son absorbidos y distribuidos por la planta, por lo cual actúan en forma sistémica (Hamdy, 2007). Al llegar al sitio crítico, el fungicida ejerce su acción tóxica sobre el hongo por mecanismos que pueden

ser: (a) químicos, a través de reacciones con enzimas vitales o por precipitación de proteínas que, finalmente, provocan la muerte de la célula fungosa o (b) físicos, por medio de la dilución de la biofase para inhibir los procesos celulares vitales del hongo (IPCS, 1988).

Los fungicidas más recientes no matan los hongos, son sitio-específicos y simplemente inhiben su crecimiento durante un periodo de días o semanas; es decir, son fungistáticos. Sin embargo, muchos de ellos favorecen el desarrollo de resistencia en los hongos (Fishel, 2005).

En este momento, por las cantidades que se aplican en todo el mundo, en general los fungicidas siguen en importancia a los insecticidas y herbicidas pero, en los países tropicales, tienden a igualar en ventas a los insecticidas (Rouabhi, 2010).

Los residuos de estas sustancias se han detectado en diversos sustratos ambientales, alimentos para el consumo humano y muestras de tejido de distintos organismos vivos, lo que indica sus riesgos para los seres vivos y los sistemas ecológicos (Edwards, *et. al.*, 1991).

CLASIFICACIONES

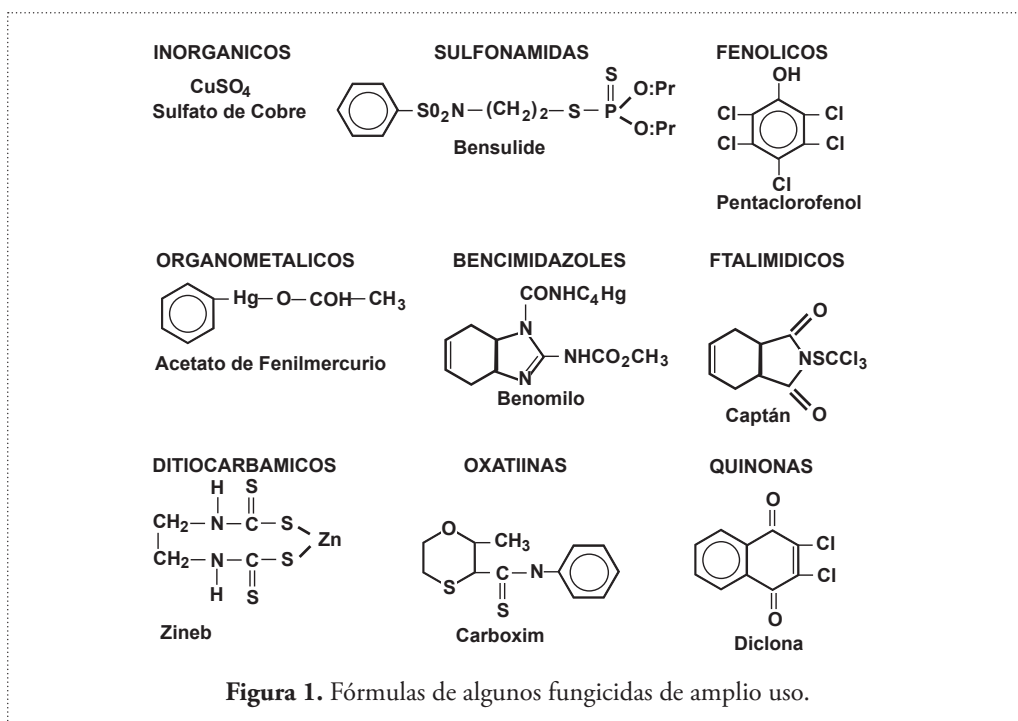
Con base en el período de aplicación del fungicida con respecto a la infección que causan los hongos y a la movilidad del producto en los tejidos de la planta, los fungicidas se clasifican en tres grupos: (a) de protección, que evitan infecciones probables en el sitio de aplicación, (b) de erradicación, que actúan contra una fungosis ya establecida en el sitio de aplicación, y (c) sistémicos, que evitan el desarrollo de enfermedades fúngicas en regiones de la planta lejanas al sitio de aplicación (Rouabhi, 2010). Las fórmulas de algunos fungicidas de mayor uso se muestran en la figura 1.

Estos agentes se clasifican principalmente conforme a cuatro criterios: (a) por el mo-

mento de aplicación, (b) por el sitio de aplicación, (c) por su modo de acción y (d) por su estructura química (tabla 1).

Tabla 1. Clasificaciones de los fungicidas.

Grupo	Clasificación
Por el momento de aplicación	Preventivos
	Curativos
Por el sitio de aplicación	Suelo
	Follaje
	Semilla
	Cosecha
Por su modo de acción	De contacto
	Sistémicos
Por su estructura química	Inorgánicos
	Orgánicos



Por el momento de su aplicación, los fungicidas pueden ser (a) preventivos, es decir que pueden prevenir nuevas infecciones y (b) curativos, que eliminan o curan las infecciones ya establecidas.

De acuerdo con el sitio de aplicación, pueden ser de aplicación al suelo, follaje, semillas o cosechas. Por su modo de acción pueden ser fungicidas de contacto, generalmente como preventivos o sistémicos, que penetran en el tejido foliar y se traslocan hacia otras partes distintas del punto de aplicación, en donde actúan protegiendo a la planta, tanto interna como externamen-

te. Este mismo concepto se aplica para los fungicidas sistémicos que se utilizan en el tratamiento de semillas pues, cuando éstas germinan, las raíces de la planta absorben el producto, el cual que se trasloca hacia las hojas primarias, protegiéndolas del ataque de patógenos aéreos tales como royas (Rouabhi, 2010).

Finalmente, por sus características químicas, los fungicidas se clasifican en inorgánicos, organometálicos y orgánicos. En la tabla 2 se resume la clasificación de los fungicidas por sus características químicas.

FUNGICIDAS INORGÁNICOS

Los fungicidas inorgánicos tienen una larga historia en la lucha contra las fungosis que afectan a los cultivos de interés económico; debido a su modo de acción, siguen siendo

útiles, por lo que los fungicidas empleados en el siglo XIX no han sido totalmente desplazados por productos más modernos, aunque éstos tienen cada vez mayor importancia.

Tabla 2. Clasificación de los fungicidas por su grupo químico.

Grupo	Tipo	Ejemplos
Inorgánicos	Compuestos de azufre y derivados de cobre	Caldo bordelés Sulfato de cobre, óxido de cobre, oxiclорuro de cobre
	Organometálicos	Derivados de alquilvercurio
Orgánicos	Organoestánicos	Acetato de fenilestaño
	Di alquil-ditiocarbamatos	Thiram, Ziram, Ferbam
	Etilen bis-ditiocarbamatos	Zineb, Mancozeb, Maneb
	Fenoles	PCP, DNOC
	Sulfonamidas	Bensulide
	Benzimidazoles	Benomilo, Tiabendazol
	Ftalimídicos	Captán, Folpet, Captafol
	Triazoles	Propiconazol, Ciproconazol, Metconazol, Tetraconazol
	Quinonas	Cloranilo

Las propiedades fungicidas de los compuestos inorgánicos se han conocido desde hace mucho; por ejemplo, el cobre en forma de sulfatos se usó en 1807 y en 1882 para controlar el mildiú de la uva; la mezcla de sulfato de cobre y cal, conocida como caldo bordelés, se utilizó más tarde para el control de enfermedades de los cultivos de vid y papa (Hidalgo *et al.*, 2003). Posteriormente se descubrieron las propiedades fungicidas de numerosos compuestos inorgánicos derivados de los metales cobre, zinc y mercurio.

Los fungicidas inorgánicos son sustancias de amplio espectro y frecuentemente causan toxicidad en la planta.

La toxicidad de los metales para los hongos se relaciona con su posición en la Tabla Periódica de los Elementos. Dentro de un grupo dado, la toxicidad del metal hacia los hongos aumenta con la masa atómica. La toxicidad relativa de varios cationes metálicos para los hongos tiene el orden: Ag > Hg > Cu > Cd > Ni > Pb > Co > Fe > Ca, por lo que el catión metálico más tóxico para los hongos es la plata.

Los fungicidas inorgánicos derivados del mercurio han sido prohibidos debido a su toxicidad hacia los mamíferos y a su acumulación en el medio ambiente (Edwards *et al.*, 1991).

AZUFRE Y SUS COMPUESTOS

Los compuestos inorgánicos de azufre y el azufre elemental están entre los plaguicidas más antiguos pues se utilizaron como desinfectantes desde la época de los egipcios. El polisulfuro de calcio (cal con azufre) y el azufre elemental son muy útiles contra una amplia variedad de fungosis de las plantas. Generalmente se emplean como fungicidas

de protección y actúan bloqueando algunas enzimas que intervienen en algunos procesos metabólicos y en los mecanismos respiratorios del hongo (Fishel, 2005).

Estos fungicidas se han aplicado en formulaciones a base de una mezcla de azufre y cobre, ya que, debido al fino tamaño de las partículas de azufre (0.75 micras), se genera una rápida acidificación de la hoja y el cobre es activado rápidamente en este medio, lo que favorece su acción fungicida y garantiza un buen control de los agentes fungosos de cultivos como el arroz (Edwards, *et al.*, 1991).

Efectos en el ambiente

El azufre es un elemento esencial para la vida; su toxicidad para los mamíferos es muy baja, por lo que la presencia de sus residuos en los alimentos y en el ambiente no es causa de preocupación; sin embargo, las mezclas fungicidas a base de este compuesto son fitotóxicas en altas concentraciones y pueden quemar las hojas de las plantas independientemente de la temperatura (Hidalgo *et al.*, 2003).

DERIVADOS DE COBRE

Entre los derivados del cobre que se emplean como fungicidas están el sulfato, el oxicluro, el carbonato, el cobre rojo (óxido cuproso) y el caldo bordelés, que es una mezcla de sulfato de cobre y cal.

El sulfato de cobre fue el primero de estos compuestos que se usó como protector de semillas y ha sido uno de los derivados cúpricos más importantes que se han empleado como fungicidas; *e.g.*, se ha empleado como preservador de madera desde hace unos 200 años (Schwinn y Margot, 1991).

Los fungicidas cúpricos fueron los primeros en utilizarse comúnmente para el control del tizón de la papa. Los más utilizados han sido el caldo bordelés y, en tiempos recientes, los fungicidas a base de oxiclورو de cobre y de óxido cuproso. Se piensa que estos fungicidas actúan como iones cúpricos, inhibiendo una gran variedad de grupos tiol (-SH) en las enzimas; también provocan la coagulación del protoplasma celular y causan la muerte de las esporas del hongo (Hidalgo *et al.*, 2003).

Entre los fungicidas de contacto, los cúpricos tienen la ventaja de tener una buena tenacidad, pero presentan la desventaja de retrasar el desarrollo vegetativo de las plantas; por esto, se recomienda que se apliquen después de empezada la floración. Su acción es sobre los esporangios y las zoosporas en las que desnaturalizan los sistemas enzimáticos, al inhibir los grupos tiol (-SH) de la cadena respiratoria (Schwinn y Margot, 1991).

La tendencia moderna para mejorar la eficacia de los fungicidas cúpricos ha estado orientada a reducir el tamaño de sus partículas, así como a facilitar que sean absorbidos por el follaje y se tornen sistémicos.

Entre los compuestos derivados de cobre más utilizados recientemente están oxiclورو de cobre, hidróxido de cobre y óxido de cobre (Bateman *et al.*, 2005; Saha *et al.*, 2012); sin embargo, el empleo de estos fungicidas ha disminuido en gran medida como resultado de la introducción de los fungicidas ditiocarbámicos (IPCS, 1988).

Efectos en el ambiente

Los efectos fitotóxicos de los compuestos derivados del cobre se conocen desde hace mucho; entre ellos, la disminución del crecimiento y el endurecimiento de las hojas de las plantas. El uso intensivo en la agricultura de productos a base de estas sustancias ha causado la contaminación del medio subterráneo de áreas extensas, además de la presencia de estos compuestos en los ecosistemas acuáticos cercanos a las áreas rurales (Aldrich, *et al.*, 2002).

En estudios recientes se ha demostrado que los compuestos del cobre retrasan la degradación de otros plaguicidas, como los ditiocarbamatos, al inhibir las reacciones de hidrólisis, por lo que la persistencia de dichos plaguicidas aumenta hasta por dos semanas (Weissmahr, *et al.*, 2009).

FUNGICIDAS ORGANOMETÁLICOS

FUNGICIDAS ORGANOMERCURIALES

Los compuestos organomercuriales fueron introducidos en las prácticas agrícolas en Europa alrededor de 1915 para el tratamiento de granos y semillas, con el fin de evitar enfermedades fúngicas antes de la germina-

ción y durante el crecimiento de las plantas. En los años siguientes se desarrollaron e introdujeron al mercado una gran variedad de fungicidas organomercuriales, como sales simples, o bien, como compuestos más complejos.

Los compuestos organomercuriales pueden ser halogenuros de di-álquil mercurio y halogenuros de di-arilmercurio.

El uso agrícola de fungicidas organomercuriales para la preservación de semillas ha ocasionado graves intoxicaciones alimentarias por el consumo humano de los granos tratados con dichos compuestos. En la mayoría de los casos, el causante de las intoxicaciones fue el metilmercurio; la última de ellas y una de las más graves ocurrió en 1972, en Irak, como resultado de la cual enfermaron al menos 6 530 personas y murieron 459 (Jeyaratnam, 1990). El uso de los compuestos mercuriales como plaguicidas ha sido prohibido (WHO, 2005).

Efectos en el ambiente

Los derivados orgánicos del mercurio tienen carácter permanente, se bioacumulan y se biomagnifican a través de la cadena trófica. Una vez que un ecosistema ha quedado contaminado por mercurio, este elemento permanece en él definitivamente y se integra a sus ciclos biogeoquímicos. El comportamiento ambiental y toxicológico de los derivados de metilmercurio es independiente de la fuente de este compuesto -ya sea agrícola, industrial o ambiental- y ha sido causa de la prohibición estricta de los fungicidas organomercuriales en casi todo el mundo.

Además de la biomagnificación, en estudios recientes sobre los efectos nocivos del mercurio en peces se encontró que les causa efectos adversos en los órganos reproductivos, disminución en el tamaño de gónadas y se acumula en el cerebro, además de que altera la formación de esteroides y la producción de gametos (Crump y Trudeau, 2009).

FUNGICIDAS ORGANOESTÁNICOS

Estos compuestos se utilizan como polvos rociables para el control de plagas en los campos de cultivo y en los huertos. El cloruro de fenilestaño también se ha usado como molusquicida en forma de concentrado emulsionable. Las sales de tributilestaño se utilizan como fungicidas y agentes anticorrosivos en barcos.

Estos fungicidas son fitotóxicos, se usan sobre todo para el control del mildiú en las maderas, en productos textiles y en pinturas, *e.g.*, de embarcaciones. También se han empleado mucho como germicidas, para el control del légamo en las fábricas de papel y, a veces, en los hospitales para desinfectar la piel y eliminar el *Staphylococcus* sp (Alpuche, 1990).

El acetato y el hidróxido de trifenilestaño son efectivos para el control del tizón de la papa y han mostrado una tenacidad superior a la de los derivados cúpricos y los ditiocarbamatos; actúan sobre las esporas y las hifas afectando la fosforilación oxidativa (Schwinn y Margot, 1991); sin embargo, por su fototoxicidad, sólo se pueden aplicar hacia el final del desarrollo del cultivo.

Estos fungicidas figuran en listas de la Comunidad Europea por ser considerados como productos químicos cuyo uso debe prohibirse o reducirse para proteger el medio ambiente acuático (Magrama, 2013)

Efectos en el ambiente

Los compuestos organoestánicos se han encontrado en concentraciones relativamente altas en ambientes acuáticos, aguas costeras, sedimentos, ostras, caracoles y peces del Océano Pacífico (Dopp *et al.* 2004).

En estudios ecotoxicológicos recientes se ha detectado que alteran el funcionamiento del sistema endocrino de los organismos marinos (Cheek *et al.*, 2006). A este respecto, varios investigadores encontraron que los fungicidas derivados de trifenilestaño y de tributilestaño inducen características de macho en las hembras de especies de neogasterópodos (Tester y Ellis, 1995).

Por otra parte, en las costas del Pacífico de Costa Rica se realizó un estudio en ca-

racoles (*Thais brevidentata*), sobre imosexo inducido por tributilestaño (TBT, fungicida que se utiliza en la conservación de la madera); se encontró que este producto causa una disminución en la capacidad reproductiva, por lo cual las poblaciones de esta especie tienden a declinar. Se conocen aproximadamente 150 especies de neogasterópodos que son susceptibles de sufrir este problema (Macías-Carranza *et al.*, 1997; Cheek, 2006; Gravel *et al.*, 2006).

FUNGICIDAS ORGÁNICOS

Los fungicidas orgánicos tienen un lugar muy importante entre los fungicidas actuales; su uso ha aumentado notablemente en los últimos años, tanto en la agricultura como en la industria. A este grupo pertenecen un gran número de grupos de sustancias de distintas características, que se utilizan como fungicidas tanto de contacto como sistémicos. Ejemplos de estos subgrupos son: ditiocarbamatos, derivados fenólicos, derivados ftalimídicos, sulfonamidas, benzimidazoles, tiofanatos, oxatiinas y pirimidinas.

EFFECTOS EN EL AMBIENTE

Muchos de estos fungicidas reducen la actividad fúngica del suelo pero, con excepción de los fungicidas organomercuriales y el benomilo, estos efectos suelen ser transitorios y reversibles (Alpuche, 1990).

Por lo general, los fungicidas orgánicos que se emplean en la agricultura no son persistentes; sin embargo, la degradación en el suelo de algunos, como el bis-ditiocarbá-

mico Metham, genera contaminantes muy tóxicos, como la dimetil-tiourea y el disulfuro de dimetil-thiuram (Alpuche, 1990). En la tabla 3 se presenta la vida media de algunos de estos fungicidas a la concentración que se indica.

A continuación se presentan las características químicas y ecotoxicológicas de los principales subgrupos de fungicidas orgánicos.

FUNGICIDAS DITIOCARBÁMICOS

Los fungicidas ditiocarbámicos se clasifican en dos grupos: los dimetil-ditiocarbámicos,

Tabla 3. Vida media de algunos fungicidas en suelos.

Compuesto	Concentración, mg/kg	Vida media, días
Nabam	100	16
Cloranilo	2 000	17
Thiram	160	38
Ziram	180	445
Captán	250	70
Zineb	800	77

como Ferbam, Thiram y Ziram y los etilén-bis-ditiocarbámicos, como Nabam, Maneb, Mancozeb, Zineb y Metiram. Hay algunas diferencias entre los grupos en cuanto a su eficacia relativa y espectro de actividad y también parece haberla en cuanto al sitio de acción de cada grupo (Alpuche, 1990).

Modo de acción

Probablemente, los dimetil-ditiocarbamatos deben su fungitoxicidad a su habilidad para quelar algunos iones metálicos, especialmente, el cobre.

Los etilén bis-ditiocarbamatos puros son inactivos como fungicidas por esto actúan por un mecanismo diferente que requiere la descomposición oxidativa del producto en la superficie de la hoja, para formar productos como disulfuro de tiuram, disulfuro de carbono y, posiblemente, etilén-di-isocianato que son los que actúan como fungicidas en virtud de su capacidad para reaccionar dentro de la célula fungosa con compuestos de tipo tiol que son esenciales para la vida (Alpuche, 1990).

A diferencia de los derivados cúpricos, los ditiocarbamatos no son fitotóxicos, por lo que se pueden utilizar durante todo el desarrollo de la planta; sin embargo, tienen la desventaja de su baja tenacidad, por lo que son fácilmente lavados por la lluvia. Su acción es principalmente durante la germinación de los esporangios y las zoosporas, así como en el desarrollo micelial debido a la producción de un radical isocianato que inactiva los grupos tiol de los aminoácidos de las células patógenas (Schwinn y Margot, 1991).

Los ditiocarbamatos son los fungicidas que se utilizan más ampliamente para el

control de enfermedades causadas por diversas especies de hongos. En algunos países, como Suecia, el uso de Maneb y Propineb ha sido suspendido por razones relacionadas con la protección de salud humana y el medio ambiente (Emmerman, 1996); en otros países, como Dinamarca, se han puesto en práctica políticas para reemplazar al Maneb (Jorgensen, 1996).

Actualmente muchas de estas sustancias se encuentran restringidas o en evaluación toxicológica en la Comunidad Europea (Magrama, 2013).

Efectos en el ambiente

Todos los fungicidas ditiocarbámicos tienen un átomo metálico, el cual, por definición, es un contaminante permanente; en consecuencia, el uso de estos productos aumenta la concentración de dichos metales en los suelos y modifica los ciclos biogeoquímicos respectivos, con todas las consecuencias adversas que se derivan de esto. Algunos de ellos, como Maneb y Mancozeb, generan residuos que pueden contaminar los recursos hídricos (Somasundaram y Coats, 1991).

Existen pocos datos acerca de los efectos adversos de los tiocarbamatos en los ecosistemas, pero en los ecosistemas terrestres se sabe que, cuando se encuentran en concentraciones mayores de 10 mg/kg de suelo seco, pueden afectar las actividades enzimáticas, la respiración y la nitrificación. En concentraciones más bajas, los organismos del suelo pueden metabolizar estos fungicidas y sus productos de biodegradación.

La toxicidad aguda y a largo plazo de los tiocarbamatos varía de un compuesto a otro; para los peces, la concentración tolerable varía de 5 a 25 mg/L de agua. Estos compues-

tos presentan poco riesgo para aves y mamíferos (US FDA, 1981).

Los compuestos etilen-bis-ditiocarbámicos pueden reducir la biomasa microbiana en el suelo y alterar la relación bacterias-hongos (Vermeulen *et al.*, 2001). Son poco móviles en el suelo y biodegradables; sin embargo, sus productos de biodegradación son tóxicos. Así, en el medio acuático, los ditiocarbamatos se descomponen para formar etilén-tiourea y otros compuestos análogos que tienen potencial carcinogénico y que son especialmente peligrosos para los peces. El uso de Maneb y Zineb como fungicidas agrícolas pueden provocar la contaminación de cuerpos acuáticos con estos compuestos en concentraciones que pueden causar efectos adversos en peces; especialmente en los estadios juveniles de algunas especies como la trucha arcoiris (IPCS, 1988; Lentza-Rizos, 1990).

En estudios recientes se ha demostrado que estos compuestos producen efectos teratogénicos en diversas especies de los ecosistemas acuáticos como microcrustáceos, peces y anfibios (Teraoka *et al.*, 2006). Así, en estudios sobre la toxicidad del etilén-bis-ditiocarbamato de zinc, el dimetil-ditiocarbamato férrico y el ditiocarbamato de manganeso se observó que causarían efectos teratogénicos en los embriones y larvas del anfibio *Bufo arenarum*, así como una importante reducción en sus poblaciones (Herkovits *et al.*, 1999).

Mediante estudios realizados en organismos del sedimento marino se ha detectado que el mancozeb causa estrés oxidativo y produce disfunción celular en almejas (Parisean *et al.*, 2009), además, este fungicida es considerado como un agente tóxico para

la reproducción ya que se han detectado sus efectos negativos en la fertilización de mamíferos, incluso en muy bajas concentraciones, induce la apoptosis embrionaria (Paro, 2012).

FUNGICIDAS FENÓLICOS

La mayoría de estos fungicidas, especialmente los que contienen cloro, son tóxicos para los microorganismos; su acción bactericida, así como sus aplicaciones como fungicidas, son conocidas desde hace mucho tiempo. La mayoría de los fenoles son demasiado fitotóxicos para usarse como fungicidas agrícolas y se emplean principalmente como fungicidas industriales. Por ejemplo, los cresoles contribuyen en gran medida a la acción fungicida del aceite de creosota que se emplea como preservador de la madera; los fenoles clorados -como el pentaclorofenol (PCP) y sus derivados- se usan ampliamente como biocidas industriales y para proteger a la madera y los textiles de los hongos (Alpuche, 1990).

Los dinitrofenoles son plaguicidas muy versátiles, el 2,4- dinitro-orto-cresol (DNOC) fue utilizado por primera vez como insecticida en 1892 y, como herbicida selectivo, en 1933; es demasiado fitotóxico para emplearse como fungicida foliar. En cambio, el dinocap es un aficida no sistémico y un fungicida de contacto muy eficaz para el control de mildiús polvosos en cultivos hortícolas (Alpuche, 1990).

Modo de acción

La acción fungicida de estos compuestos depende de su capacidad para desacoplar la fosforilación oxidativa y evitar la incorporación del fosfato inorgánico al ATP sin afectar

el transporte de electrones, lo que finalmente provoca que las células mueran (Alpuche, 1990).

Efectos en el ambiente

Desde el punto de vista toxicológico, los fungicidas fenólicos más importantes son el pentaclorofenol (PCP) y el dinitro-*orto*-cresol (DNOC). El pentaclorofenol es altamente tóxico y, a causa de sus propiedades biocidas, afecta adversamente a los organismos en suelo y agua en concentraciones relativamente bajas. La mayoría de los vertebrados y los invertebrados acuáticos son afectados por él, pero las algas parecen ser el organismo acuático más sensible a sus efectos tóxicos (Montaño *et al.*, 2013; Seidler, *et al.*, 1986). Este compuesto es acumulado por los organismos acuáticos; en los peces de agua dulce tienen factores de bioconcentración superiores a 1 000 mientras que los factores correspondientes a los peces marinos son menores de 100 (Warwick, 1990).

FUNGICIDAS FTALIMÍDICOS

También se les conoce como sulfenimidias. Son fungicidas de contacto muy potentes que contienen el grupo N-tricloro-metilto; el más conocido de ellos es el captán, un fungicida foliar persistente muy eficaz. Posteriormente se desarrollaron compuestos análogos, como folpet y captafol, que también se aplican como fungicidas foliares (Alpuche, 1990).

Modo de Acción

La actividad fungicida y fungistática de estos compuestos se produce en la superficie de las hojas y depende, posiblemente, de la ruptura del enlace R-S por reacción con los

grupos tiol de las células, los cuales liberan productos tóxicos al oxidarse dentro de la célula del hongo y desencadenan una serie de efectos bioquímicos no específicos que afectan la actividad enzimática y la movilidad de las zoosporas y su germinación (Schwinn y Margot, 1991).

El captán interactúa con los tioles celulares produciendo tiofosgeno, el cual, al combinarse con enzimas vitales que contienen grupos sulfhidrilo, amino o hidroxilo, envenena al hongo. El folpet ocasiona una inhibición importante de la actividad de la alfa-quimotripsina aislada. Como esta enzima no contiene grupos tiol, se piensa que puede haber otras reacciones de importancia para la acción de estos compuestos (Alpuche, 1990).

Efectos en el ambiente

El captafol y sus metabolitos pueden bioacumularse en algunos peces en concentraciones 750 veces mayores a las del medio; en cambio, el captán no tiene potencial de bioacumulación. Estos fungicidas son poco móviles en el suelo (Johnson y Finley, 1980).

FUNGICIDAS TRIAZÓLICOS

Este grupo de fungicidas se introdujo en la década de 1980 y a él pertenecen numerosos compuestos, entre ellos, difenoconazol, triadimefón, ciproconazol, hexaconazol, fenbuconazol, propiconazol y triticonazol, los cuales son muy utilizados contra las enfermedades fúngicas de céspedes, hortalizas, cítricos, plantas ornamentales y cereales.

Modo de acción

Estos fungicidas son de uso sistémico para el tratamiento preventivo y/o curativo, son

fácilmente absorbidos por las hojas y se movilizan con el xilema. Los triazoles son muy específicos en su modo de acción, impiden la biosíntesis del ergosterol al inhibir la desmetilación de los esteroides, los cuales son componentes importantes para la integridad de las membranas celulares de los hongos. Debido a que estos compuestos son “sitio-específicos” tienen la desventaja de que facilitan el desarrollo de resistencia (Fishel, 2005).

Efectos en el ambiente

Se ha determinado que los triazoles, en especial los compuestos triadimefón, difeconazol y propiconazol, afectan el sistema enzimático de la lombriz de tierra *Eisenia foetida*. En la misma especie se ha observado un incremento en las proteínas y la disminución de la actividad de las glutatión peroxidases (GSH-Px), la cual resulta significativamente más baja que la de los controles no expuestos de la misma especie (Gao, 2013).

También se ha observado que los crustáceos de la especie *Daphnia magna* son particularmente susceptibles al propiconazol cuando se les expone a concentraciones de 0.5 0.82 mg/L; además, estas concentraciones interfieren en las etapas posteriores del desarrollo embrionario (Kast-Hutcheson *et al.*, 2001).

QUINONAS

Un buen número de quinonas se encuentran en las plantas y también son producto del metabolismo de varios tipos de hongos. Algunos miembros de este grupo se usan como fungicidas agrícolas; *e.g.*, la tetracloro-benzo-quinona o cloranilo, que es muy útil para el recubrimiento de semillas, aunque no es

tan eficaz como fungicida foliar, ya que se descompone rápidamente con la luz solar (Rouabhi, 2010).

Probablemente, las quinonas deben sus propiedades fungicidas a una reacción de adición con enzimas respiratorias que contienen grupos sulfhidrilo que ocurre en la célula fungosa (Alpuche, 1990).

FUNGICIDAS SISTÉMICOS

La acción fungicida sistémica se ha demostrado en muchos compuestos: sulfonamidas, antibióticos, benzimidazoles, oxatiinas y pirimidinas. En un principio, su descubrimiento tuvo poco impacto en el control a gran escala de enfermedades fungosas, ya que estos productos eran muy caros, no eran suficientemente activos en condiciones de campo, o bien, eran fitotóxicos. Actualmente, varios fungicidas sistémicos se utilizan ampliamente para el control de las fungosis en diversos cultivos (Alpuche, 1990).

Sulfonamidas

Desde el punto de vista de las propiedades antifúngicas sistémicas, las sulfonamidas son la clase más importante de fungicidas sistémicos. Se han empleado principalmente para combatir las royas en los cereales pero, debido a que se requieren aplicar en cantidades elevadas, existe el peligro de causar daño en la planta hospedera por fitotoxicidad. Otra desventaja importante es que estos productos son fungistáticos, más que fungicidas (Alpuche, 1990).

Bencimidazoles

Los compuestos representativos de este grupo son benomilo y tiabendazol. Ambos son fungicidas sistémicos de amplio espectro,

activos contra muchos hongos patógenos, incluyendo los mildiús polvosos y los patógenos del suelo. El compuesto más activo de este grupo es el benomilo, el cual se emplea mucho como rociado foliar, en el recubrimiento de semillas o directamente en el suelo, para el control del moho gris y otras enfermedades fúngicas (Alpuche, 1990). La fungitoxicidad de estos productos está claramente asociada con la presencia del anillo de bencimidazol, el cual probablemente es el responsable de la acción fungicida (Alpuche, 1990).

Los bencimidazoles tienen efectos embriotóxicos, teratogénicos y gonadotóxicos. En el estómago de los mamíferos pueden formar compuestos N-nitroso, los cuales son mutágenos y carcinógenos potentes (Alpuche, 1990).

Tiofanatos

Son un grupo relativamente nuevo de fungicidas sistémicos; su estructura está basada en la tiourea. Los más conocidos son tiofanato y metiltiofanato. Ambos son eficaces contra hongos patógenos tales como el mildiú polvoso del manzano, los mildiús de la cebada y el pepino o el tizón de la vaina de arroz (González, 1988). Tienen un alto grado de persistencia en la actividad sistémica, la cual

ocurre por asimilación a través de las raíces (Alpuche, 1990).

Oxatiinas (carboxamidas)

Son compuestos heterocíclicos con importantes propiedades fungicidas sistémicas; algunos ejemplos son carboxín y oxicarboxín que tienen actividad contra las royas de cereales y hortalizas y también son útiles en el tratamiento de semillas. Ambos inhiben severamente el transporte de electrones en la respiración mitocondrial impidiendo la producción de ATP y, por consiguiente, la síntesis del ARN y el ADN, lo que puede deberse a la falta de energía celular a causa de que inhiben la respiración (Shima *et al.*, 2011).

En cuanto a los efectos ecotoxicológicos de estos compuestos, se ha detectado que la toxicidad del carboxín para peces es alta, por ejemplo para trucha arcoíris la CL_{50} (96 h) es de 2.3 mg/L y moderada para crustáceos, en los cuales la CL_{50} (96 h) es mayor de 57 mg/L (Shima *et al.*, 2011).

Asimismo, cuando estos compuestos se han utilizado como protectores de semillas que después fueron sembradas en suelos tropicales, se ha comprobado una disminución importante en la reproducción de lombriz de tierra (Alves *et al.* 2013).

LITERATURA CITADA

- Aldrich, A. P., D. Kistler, y L. Sigg, 2002.** Speciation of Cu and Zn in drainage water from agricultural soils. *Environ. Sc. Technol.*, 30(22): 4824-4830.
- Alpuche, L., 1990.** Los fungicidas. p. 215-249. En: L. Albert (Coord.). Los plaguicidas, el ambiente y la salud. Centro de Ecodesarrollo. México, D.F.

- Alves P. R., E. J. Cardoso, A. M. Martines, J. P. Sousa, y A. Pasisni, 2013.** Earthworm ecotoxicological assessments of pesticides used to treat seeds under tropical conditions. *Chemosphere*, 90(11): 2674-82.
- Bateman, R. P., E. Hidalgo, J. García, C. Arroyo, M. G. Hoopen, V. Adonijah, y U. Krauss, 2005.** Application of chemical and biological agents for the management of frosty pod rot (*Moniliophthora roreri*) in Costa Rican cocoa (*Theobroma cacao*). *Annals of Applied Biology*, 147:129-138.
- Cheek, A. O., 2006.** Subtle sabotage: Endocrine disruption in wild populations. *Rev. Biol. Trop.*, 54:1-19.
- Crump K. L., y V. L. Trudeau, 2009.* Mercury induced reproductive impairment in fish. *Environmental toxicology and Chemistry*, 28(5): 895-907.
- Dopp, E., L. M. Hartmann, A. M. Florea, A. W. Rettenmeier, y A. V. Himer, 2004.** Environmental distribution, analysis and toxicology of organometal (loid) compounds. *Crit. Rev. Toxicol.*, 34: 301-333.
- Edwards, I. R., D. G. Ferry, y W. A. Temple, 1991.** Fungicides and related compounds. p. 1409-1470. In: Hayes, W. J. and E.R. Laws (Eds.) Handbook of Pesticide Toxicology. Academic Press, New York.
- Emmerman, A., 1996.** Swedens's reduced risk pesticide policy. *Pesticide News* No. 34: 6.
- Fishel, F. M., 2005.** Pesticide Toxicity Profile: Triazole Pesticides. Report P168. Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, Gainesville, FL..
- Gao, M., W. Song, J. Zhang, y J. Guo, 2013.** Effect on enzymes and histopathology in earthworm (*Eisenia foetida*) induced by triazol fungicides. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 35(3): 427-33.
- Gravel, P., K. Johanning, J. MacLachlan, J. A. Vargas, y E. Oberdorster, 2006.** ImPOSEX in the intertidal snail *Thais brevidentata* (Gastropoda: Muricidae) from the Pacific coast of Costa Rica. *Rev. Biol. Trop.*, 54: 21-26.
- Hamdy, B., 2007.** Review of Strobilurin fungicide chemicals. *J. of Environmental Science and Health* 42:441-451.
- Herkovits, J., y C. S. Pérez-Coll, 1999.** Bioensayos para test de toxicidad con embriones de anfibio ANFITOX. basado en *Bufo arenarum*. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 42: 24-30.
- Hidalgo, E., R. P. Bateman, U. Krauss, M. Hoopen, y A. Martínez, 2003.** A field investigation into delivery systems for agents to control *Moniliophthora roreri*. *European Journal of Plant Pathology*, 109:953-961.
- IPCS, 1988.** Dithiocarbamate Pesticides. Ethylenethiourea and Propylenethiourea: A general introduction. Environmental Health Criteria 78, WHO, Geneva. 139 p.
- IPCS, 1990.** Methylmercury. Environmental Health Criteria 101. WHO, Geneva. 15 p.
- Jeyaratnam, J., 1990.** Acute pesticide poisoning: A mayor global health problem. *World Health Statistics Quarterly*, 43(3): 139-144.
- Johnson, W. W., y M. T. Finley, 1980.** Handbook of Acute Toxicity of Chemicals to Fish and Aquatic Invertebrates. us Fish and Wildlife Service. Washington, D.C.
- Jorgensen, L.N., 1996.** Measures to cut Danish fungicide use. *Pesticides News*, 34:7.
- Kast-Hutcheson, K., C. V. Rider, y G. A. Leblanc, 2001.** The fungicide propiconazole interferes with embryonic development of the crustacean *Daphnia magna*. *Env. Toxicol. and Chemistry*, 20(3):502-509.
- Lentza-Rizos, C., 1990.** Ethylenethiourea (ETU) in relation to use of ethylene bis dithiocarbamate (EBDC) fungicides. *Rev. Environm. Contam. Toxicol.*, 115:1-38
- Macías-Carranza, V. A., J. A. Macías-Carranza, y J. V. Villaescusa-Celaya, 1997.** Compuestos organoestañados en agua y sedimentos marinos del puerto de Ensenada, Baja California, México. *Cien. Mar.*, 23: 377-394.

- Magrama, 2013.** Lista comunitaria de sustancias activas incluidas, excluidas y en evaluación comunitaria. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (Magrama). Madrid. Disponible en www.magrama.gob.es/agricultura/pags/fitos/registro/fichas/pdf/lista_sa.pdf.
- Montaño, M., A.C. Gutleb, y A. J. Murk, 2013.** Persistent toxic burdens of halogenated phenolic compounds in humans and wildlife. *Environ Sci, Technol.*, 47(12): 6071-6081.
- Parisean, J., R. Saint-Louis, M. Delaporte, M. A. ElKhair, P. McKenna, R. Tremblay, T. J. Davidson, E. Pelletier, y G. Berthe, 2009.** Potential link between exposure to fungicides chlorotalonil and mancozeb and haemic neoplasia development in the soft-shell clam *Mya arenaria*: A laboratory experiment. *Mar Pollut Bull.*, 58(4):503-514.
- Paro, R., G. M. Tiboni, R. Buccione, G. Rossi, V. Cellini, R. Canipari, y S. Cecconi, 2012.** The fungicide Mancozeb induces toxic effects on mammalian granulosa cells. *Toxicol Appl Pharmacol.*, 260(2): 155-161.
- Rouabhi, R., 2010.** Introduction and Toxicology of Fungicides. In: O. Carisse (ed.), Fungicides. InTech publications. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/fungicides/introduction>
- Saha, D., S. Mandal, y A. Saha. 2012.** Copper induced oxidative stress in tea (*Camellia sinensis*) leaves. *J. Environ. Biol.*, 33(5): 861-866.
- Seidler, J., M. Landau, F. E. Dierberg, y R. H. Pierce, 1986.** Persistence of penta chloro phenol in a wastewater estuarine aquaculture system. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 36(1): 101-108.
- Schwinn, F. J., y P. Margot, 1991.** Control with chemicals. p 225-265 In: D.S. Ingram and P.H. Williams (eds) *Phytophthora infestans*, the cause of late blight of potato. Advances in Plant Pathology. Academic Press, London.
- Shima, Y., Y. Ito, H. Hatabayashi, A. Koma, y K. Yabe, 2011.** Five-carboxy-resistant mutants exhibited various responses to carboxin and related fungicides. *Biosci Biotechnol Biochem.*, 75(1): 181-4.
- Somasundaram, L., y J. R. Coats, 1991.** Pesticide transformation products in the environment. Cap. 1. In: L. Somasundaram and J.R. Coats (Eds.) Pesticide Transformation Products in the Environment, ACS Symposium Series 454, Washington, DC. 452 p.
- Teraoka, H., S. Urakawa, S. Namba, Y. Nagay, W. Dong, R. L. Imagawa, K. Suoboda, H. M. Hanley-Goldstone, J. J. Stegema, y T. Hiraga, 2006.** Molecular concentrations in the zebrafish embryo are necessary to reveal thiuram-induced notochord distortions. *Toxicol. Appl Pharmacol.*, 212 (1): 24-34.
- Tester M., yD. Ellis, 1995.** TBT controls and the recovery of whelks from imposex. *Mar. Pollut. Bull.*, 30: 90-91.
- US FDA, 1981.** The FDA Surveillance Index, National Technical Information Service, US Department of Commerce, Food and Drug Administration, Washington, D.C. 257 p.
- Vermeulen, L. A., A. J. Reinecke, y S. A. Reinecke, 2001.** Evaluation of the fungicide manganese-zinc methylene bis (dithiocarbamate) (mancozeb) for sublethal and acute toxicity to *Eisenia fetida* (Oligochaeta). *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 48(2):183-189.
- Warwick, F. S., 1991.** The pH dependent accumulation of PCP in aquatic microcosms with sediment. *Aquat. Toxicol.*, 18: 199-217.
- Weissmahr, K. W., y D. L. Sedlak, 2000.** Effect of metal complexation on the degradation of dithiocarbamate fungicides. *Env. Toxicol. and Chemistry*, 19(4): 820-826.
- WHO, 2005.** The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification:2004. World Health Organization, Geneva.

