

CICLO DE CONFERENCIAS 2015 IUCA



**SANEAMIENTO
SOSTENIBLE de
ECOSISTEMAS
CONTAMINADOS por
LINDANO**

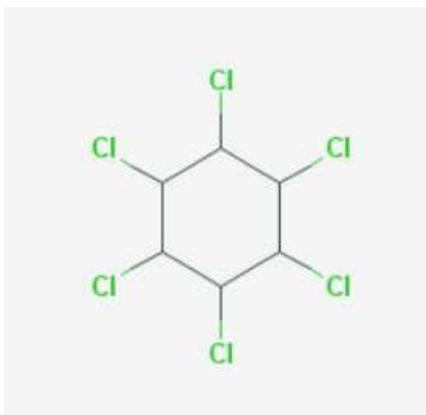
Escuela Politécnica Superior. Huesca. Universidad de Zaragoza

11 de marzo de 2015

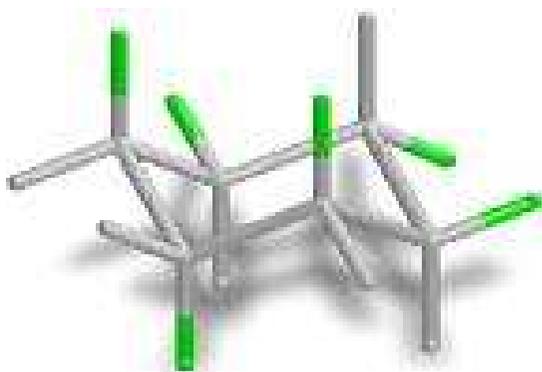
ÍNDICE

- Lindano y compuestos afines
- Dinámica ambiental del Lindano y compuestos afines
- Emplazamientos contaminados a partir de la fabricación de Lindano
- Gestión de grandes emplazamientos
- Uso de técnicas de descontaminación sostenibles
 - Principios
 - Biorremediación microbiana
 - Fitorremediación
- Conclusiones

LINDANO: composición y usos



- Insecticida y fumigante para insectos fitófagos (cultivos)
- Tratamiento de semillas
- Aplicación en ganado (garrapatas)
- Tratamiento de pediculosis y sarna en humanos (lociones, champús)



<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/vw3d/vw3d.cgi?cmd=crtvw&reqid=1036374611450855885>

LINDANO: características

- Tóxico
- Persistente
- Bioacumulable
- Viaja grandes distancias

La Comunidad Internacional y más concretamente las Naciones Unidas, ha generado instrumentos importantes para regular y controlar COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES (COPs). El más ambicioso es el **Convenio de Estocolmo**, que ha incluido al Lindano como nuevo COP

<http://www.cnrcoop.es/gc/assets/docs/Lindano.pdf>

SC-4/15: Listing of lindane

The Conference of the Parties,

Having considered the risk profile and risk management evaluation for lindane transmitted by the Persistent Organic Pollutants Review Committee,¹

Taking note of the recommendation by the Persistent Organic Pollutants Review Committee to list lindane in Annex A of the Convention,²

1. *Decides* to amend part I of Annex A of the Convention to list lindane therein with a specific exemption for the use of lindane as a human health pharmaceutical for the control of head lice and scabies as second line treatment by inserting the following row:

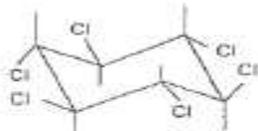
Chemical	Activity	Specific exemption
Lindane*	Production	None
CAS No: 58-89-9	Use	Human health pharmaceutical for control of head lice and scabies as second line treatment

<u>Low Persistence (half-life 30 days)</u>	<u>Moderate Persistence (half-life 30-100 days)</u>	<u>High Persistence (half-life >100 days)</u>
<ul style="list-style-type: none"> • Aldicarb • Captan • Dalapon • Dicamba • Malathion • Methyl Parathion • Oxamyl • 2,4-D • 2,4,5-T 	<ul style="list-style-type: none"> • Aldrin • Atrazine • Carbaryl • Carbofuran • Diazinon • Endrin • Fonofos • Glyphosate • Heptachlor • Linuron • Parathion • Phorate • Simazine • Terbacil 	<ul style="list-style-type: none"> • TCA • Picloram • Bromacil • Trifluralin • Chlordane • Paraquat • Lindane

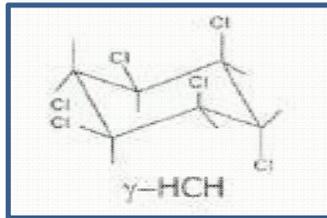
Hexaclorociclohexano (HCH)



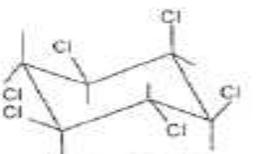
Enantiómeros α -HCH



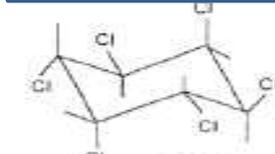
β -HCH



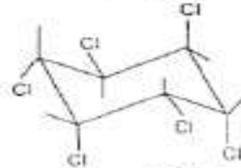
γ -HCH



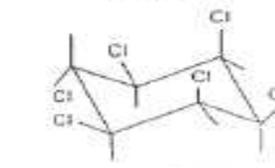
δ -HCH



ϵ -HCH



η -HCH

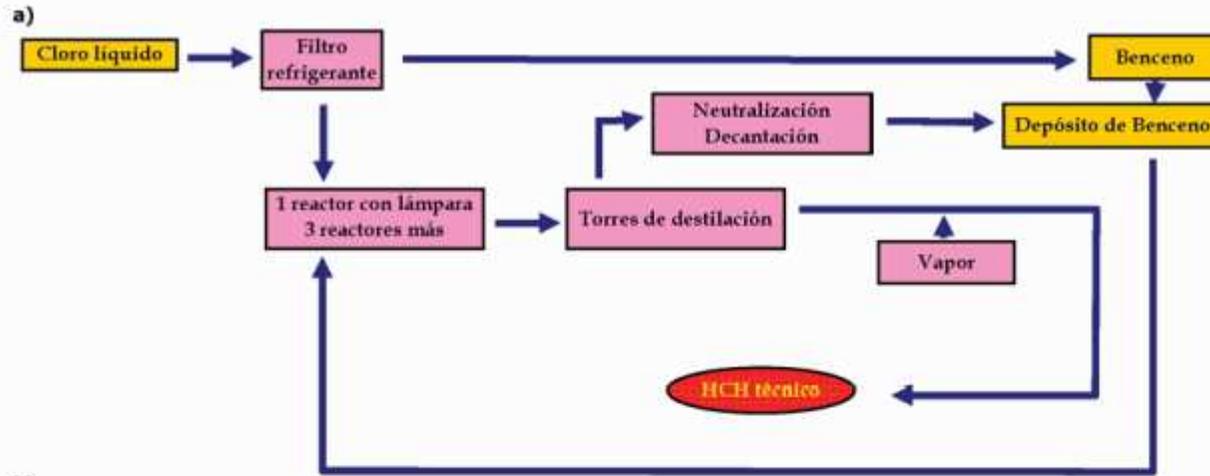


θ -HCH

α , aaaaae
 β , eeeee
 γ , aaaaae
 δ , aeeee
 ϵ , aeeae
 η , aaeae
 θ , aeae

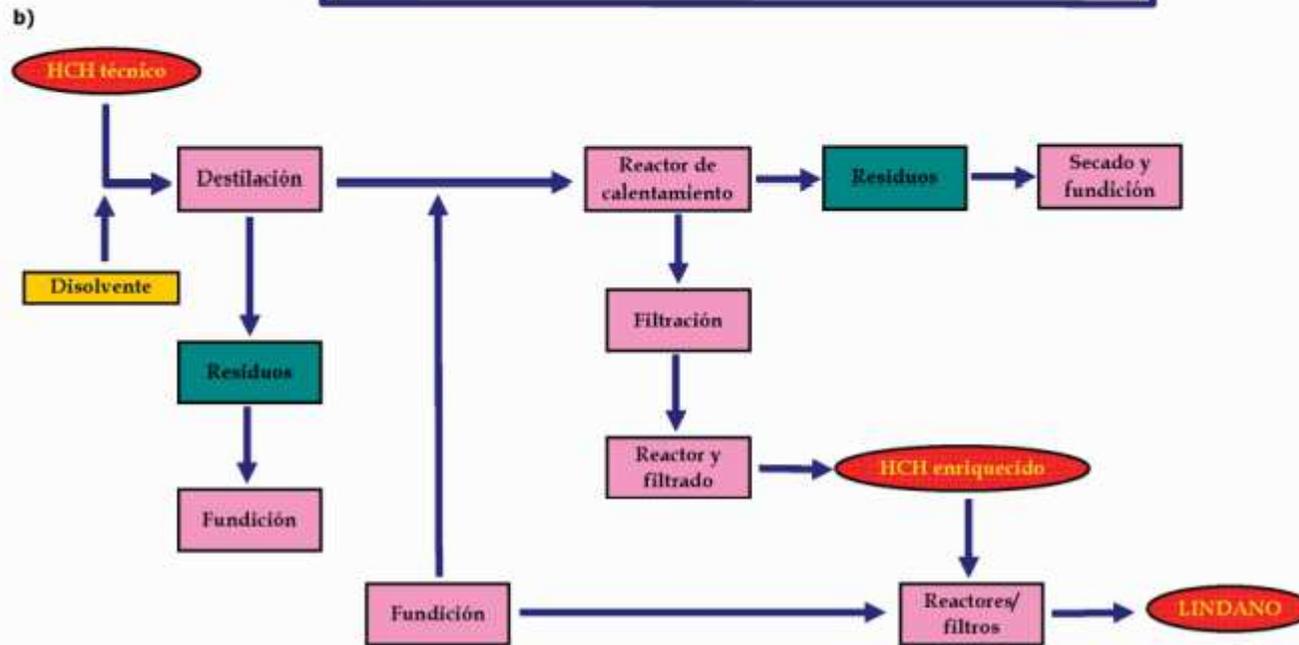
LINDANO

ESQUEMA FABRICACIÓN DEL LINDANO

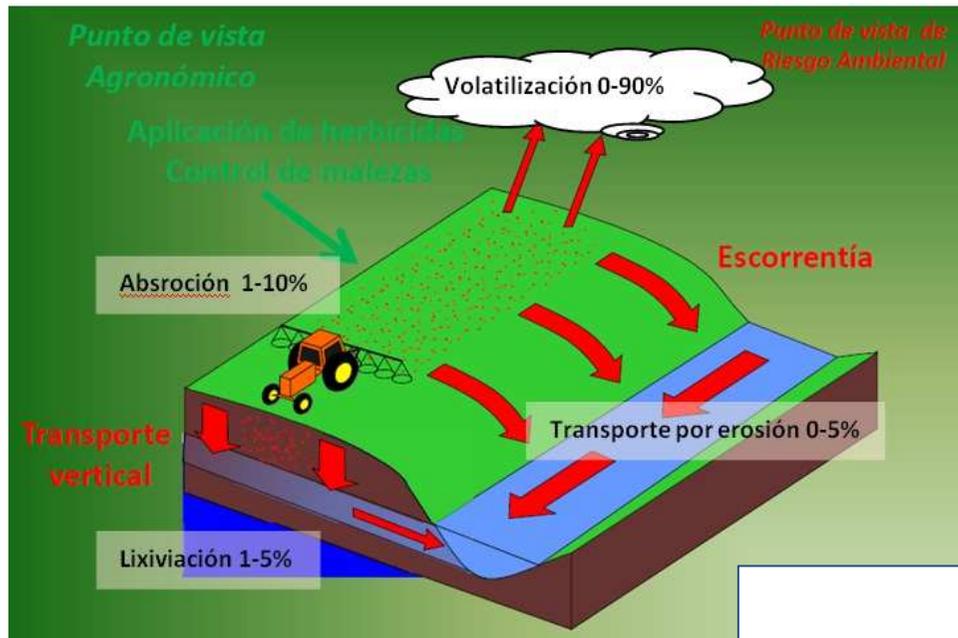


COMPOSICIÓN HCH TECNICO

α -HCH.....	65-70%
β -HCH.....	7-10%
γ -HCH (Lindane).....	14-15%
δ -HCH.....	Aprox. 7%
ϵ -HCH.....	Aprox. 1-2%
Otros.....	Aprox. 1-2%

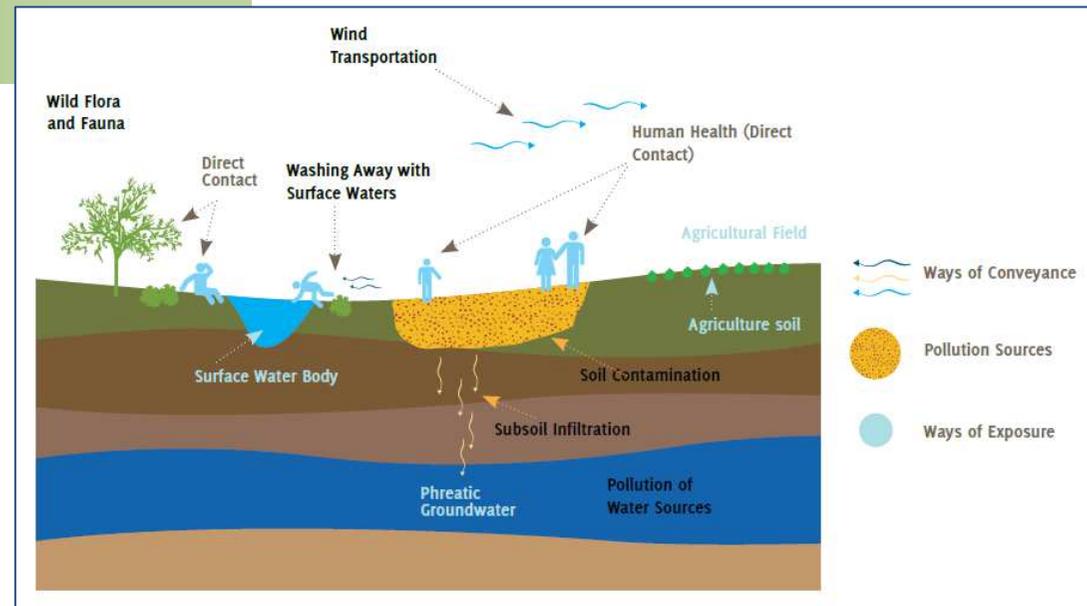


DINÁMICA DE LA CONTAMINACIÓN POR PLAGUICIDAS



Contaminación difusa

Contaminación puntual



<http://fate-gis.jrc.ec.europa.eu/geohub/MapView.aspx?id=3>

DINÁMICA DEL LINDANO EN EL MEDIO TERRESTRE

Koc: 1,080 (baja movilidad en los suelos)

H: 5.14×10^{-6} atm m³/mol (alta volatilidad a partir de superficies húmedas, variando con el grado de absorción sobre las partículas del suelo)

Coeficiente de biodegradación: 60-100% después de 3 semanas de aplicado

Degradación anaerobia:

gamma-2,3,4,5,6-pentacloro-1-ciclohexeno,
alfa, beta-, y gamma-3,4,5,6-tetracloro-1-ciclohexeno
pentaclorobenceno

Degradación química a pH ácidos del suelo.

75-100% desaparece de los suelos entre 3-10 años.

DINÁMICA DEL LINDANO EN EL MEDIO ACUÁTICO

Koc: 1,080 (retención en los sólidos suspendidos y en los sedimentos)

H: 5.14×10^{-6} atm m³/mol (alta volatilidad a partir de las aguas)

En 24 horas puede volatilizarse un 15% del Lindano si no hay m.o.

BCF: 5.5-4,2 (bioconcentración factible en organismos acuáticos)

A pH habituales de las aguas, la hidrólisis y fotólisis son factibles

Coefficiente de biodegradación: bajo después de 3 semanas de incubación

Degradación biológica:

gamma-2,3,4,5,6-pentacloro-1-ciclohexeno,
alfa, beta-, y gamma-3,4,5,6-tetracloro-1-ciclohexeno
pentaclorobenceno

Vida media en agua natural no filtrada y en agua del grifo: 65 horas.

Degradación química: factible

DINÁMICA DEL LINDANO EN LA ATMÓSFERA

Pv: 4.2×10^{-5} mm Hg a 20° C (coexistencia fase vapor y fase particulada)

La fase particulada puede depositarse por precipitaciones húmedas o secas

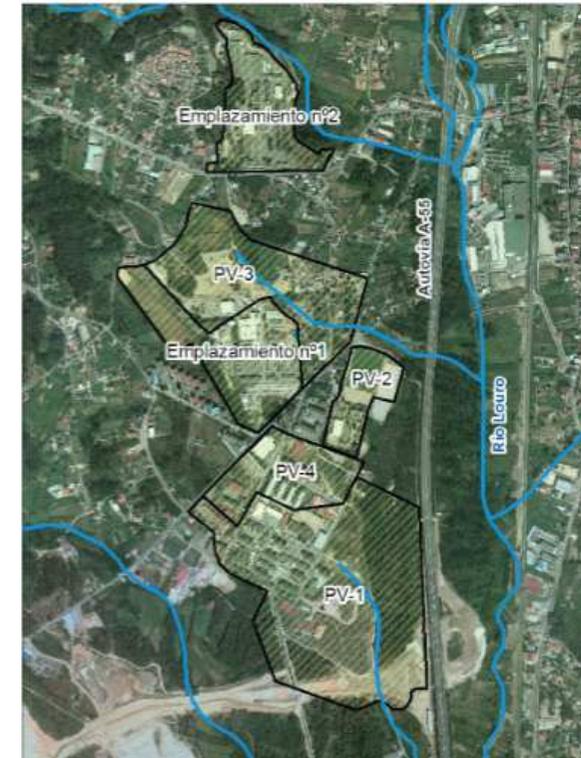
Degradable fotoquímicamente

La vida media en la atmósfera es de 17 semanas

Principales propiedades físico-químicas de los isómeros de HCH.

Propiedad	Isómero				Referencias
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	
Peso molecular	290.8	290.8	290.8	290.8	Prager, 1995.
Densidad (Kg L ⁻¹)	1.87	1.89	1.85	- ¹	Prager, 1995.
Punto de ebullición (°C)	288	60	323	60	Prager, 1995.
Punto de fusión (°C)	157-160	309-310	112.5	138-139	Suntio y col., 1988.
Presión de vapor (Pa, 20°C)	5.3 10 ⁻³	4.3 10 ⁻⁵	2.9 10 ⁻³	2.3 10 ⁻³	Manz y col., 2001.
Constante de la Ley de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)	0.870	0.120	0.130	0.073	Suntio y col., 1988.
Solubilidad					
En agua (mg L ⁻¹)	10	5	7.3	10	Prager, 1995.
	1.6	0.32	6.2	9.0	Manz y col., 2001.
En disolventes orgánicos (g L ⁻¹)					
Acetona	139	103	435	711	Fabre y col., 2005.
Éter	62	18	208	354	Fabre y col., 2005.
Metanol	23	16	74	273	Fabre y col., 2005.
Tolueno	90	21	276	416	Fabre y col., 2005.
Coefficientes de reparto					
Log K _{ow} ²	3.8	3.78	3.61-3.72	4.14	Prager, 1995.
	3.81	3.80	3.80	4.10	Suntio y col., 1988.
Log K _{oc} ³	3.0-3.57	3.57	3.57	3.8	U.S. D. H. H. S., 2005.
Log K _{oa} ⁴	7.25	8.09	7.88-7.99	8.66	Calculado ⁴
Factores de bioconcentración (FBC)					
FBC (tejidos grasos humanos)	20±8	527±140	19±9	8.5	Willet y col., 1998.
FBC (animales acuáticos)	2.6±0.5	2.9±0.3	2.5±0.4	- ¹	Willet y col., 1998.

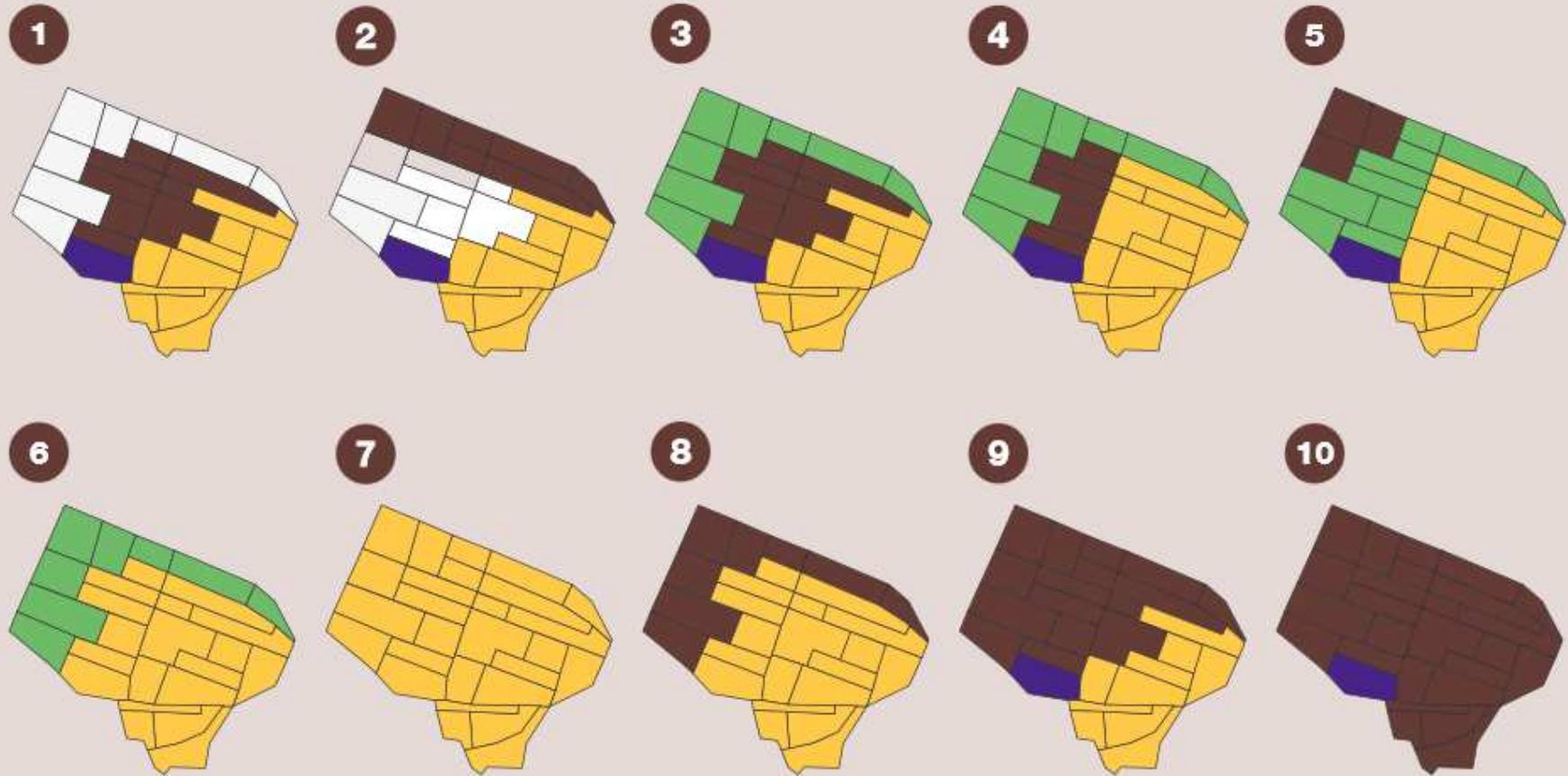
¹ no hay dato; ² coeficiente de reparto octanol-agua; ³ coeficiente de reparto octanol-carbono orgánico; ⁴ coeficiente de reparto octanol-aire, calculado a partir de Suntio y col., (1988), Bacci y col., (1990) y Paterson y col., (1991).



EMPLAZAMIENTOS CONTAMINADOS A PARTIR DE LA FABRICACIÓN DE LINDANO



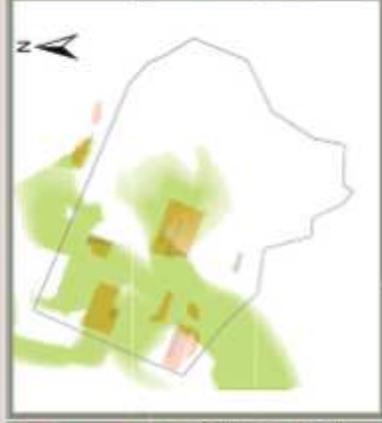
GESTIÓN DE GRANDES EMPLAZAMIENTOS



▲ Scenario comparison with the MMT – (green = natural areas, yellow = residential use, brown = commercial use, purple = special uses).



Layout



Contaminant inventory

Contaminant Compartment	Land-use type
	Residential Commercial No use / Renaturation

Remedial targets



Conflict areas

Geoprocessing

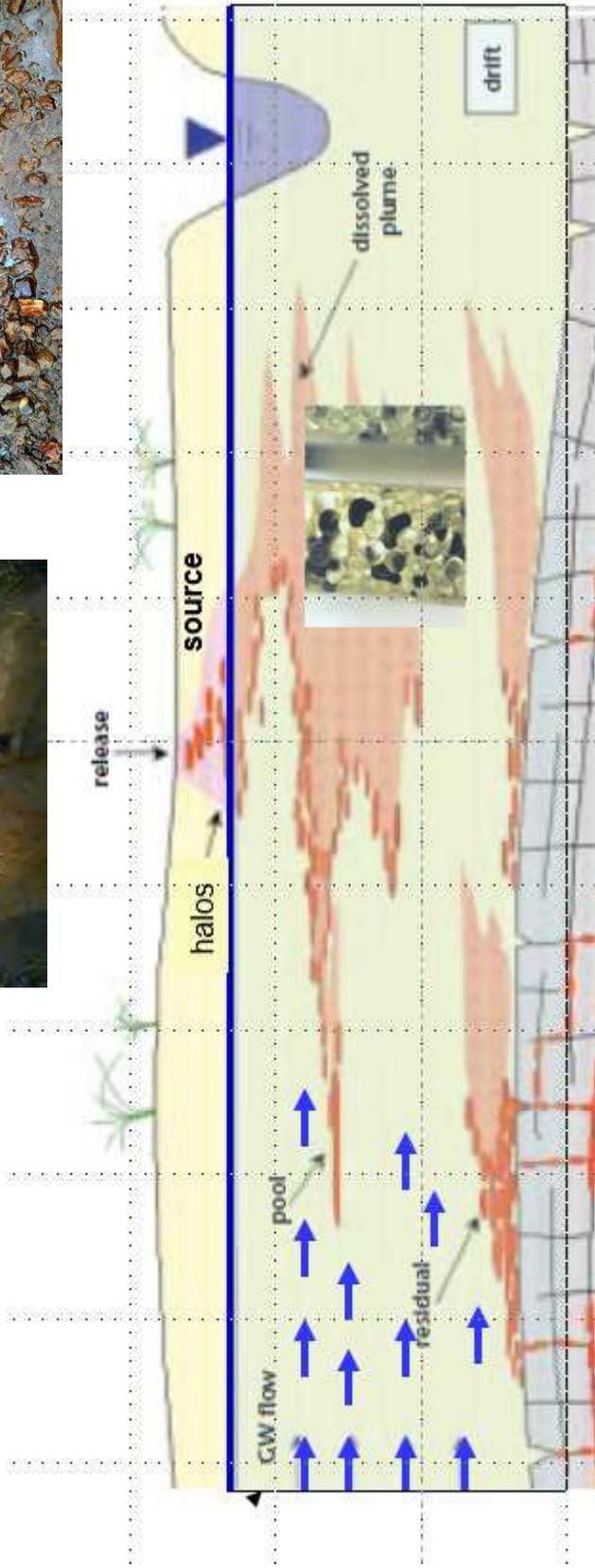
▲ Schematic representation of the conflict analysis (example: target-value-based analysis)

Niveles Genéricos de Referencia en suelos (RD 9/2005)	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
Protección de la salud humana	1	1	1	-
Uso industrial	0.1	0.1	0.1	-
Uso urbano	0.01	0.01	0.01	-
Otros usos	-	-	0.01	-
Protección de los ecosistemas	0.25	0.38	0.01	-
Organismos acuáticos	0.05	0.05	0.23	-
Vertebrados terrestres	-	-	-	-

CUADRO II.2.- CATEGORIZACION DE LAS FUENTES DE PROVISION DE AGUA PARA CONSUMO HUMANO EN FUNCION DE LAS CONCENTRACIONES DE LINDANO ($C_{Lindano}$)

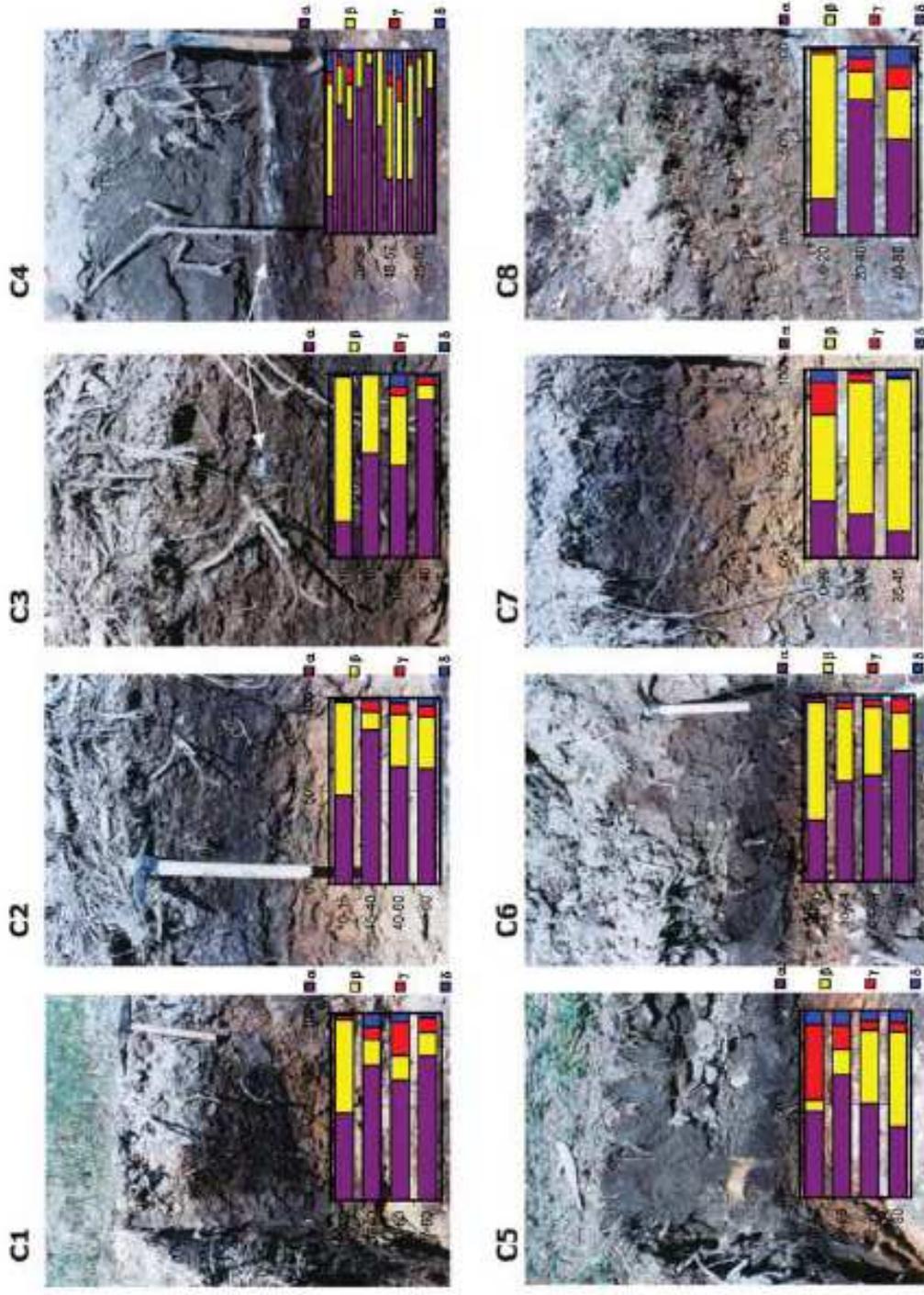
FUENTE	CATEGORIA	CONDICIONES DE CALIDAD
SUPERFICIAL	Calidad apropiada con tratamiento convencional	$C_{Lindano} \leq 0.9 \mu\text{g/l}$ (1)
	Calidad condicionada a la aplicación de tratamientos especiales que verifiquen remociones no menores que 70 %	$0.9 \mu\text{g/l} < C_{Lindano} \leq 3 \mu\text{g/l}$ (1)
SUPERFICIAL	Calidad inapropiada. Requerimiento de acciones de restauración de calidad de la fuente	$C_{Lindano} > 3 \mu\text{g/l}$ (1)
SUBTERRANEA	Calidad apropiada para consumo directo o para cuando el uso esté condicionado a la aplicación de una técnica de desinfección	$C_{Lindano} \leq 0.9 \mu\text{g/l}$ (2)
SUBTERRANEA	Calidad condicionada a la aplicación de tratamientos especiales que verifiquen remociones no menores que 70 %	$0.9 \mu\text{g/l} \leq C_{Lindano} \leq 3 \mu\text{g/l}$ (1)
SUBTERRANEA	Calidad inapropiada. Requerimiento de acciones de restauración de calidad de la fuente	$C_{Lindano} > 3 \mu\text{g/l}$ (1)

Notas:
 (1): Referida a la muestra de agua filtrada.
 (2): Referida a la muestra de agua sin filtrar

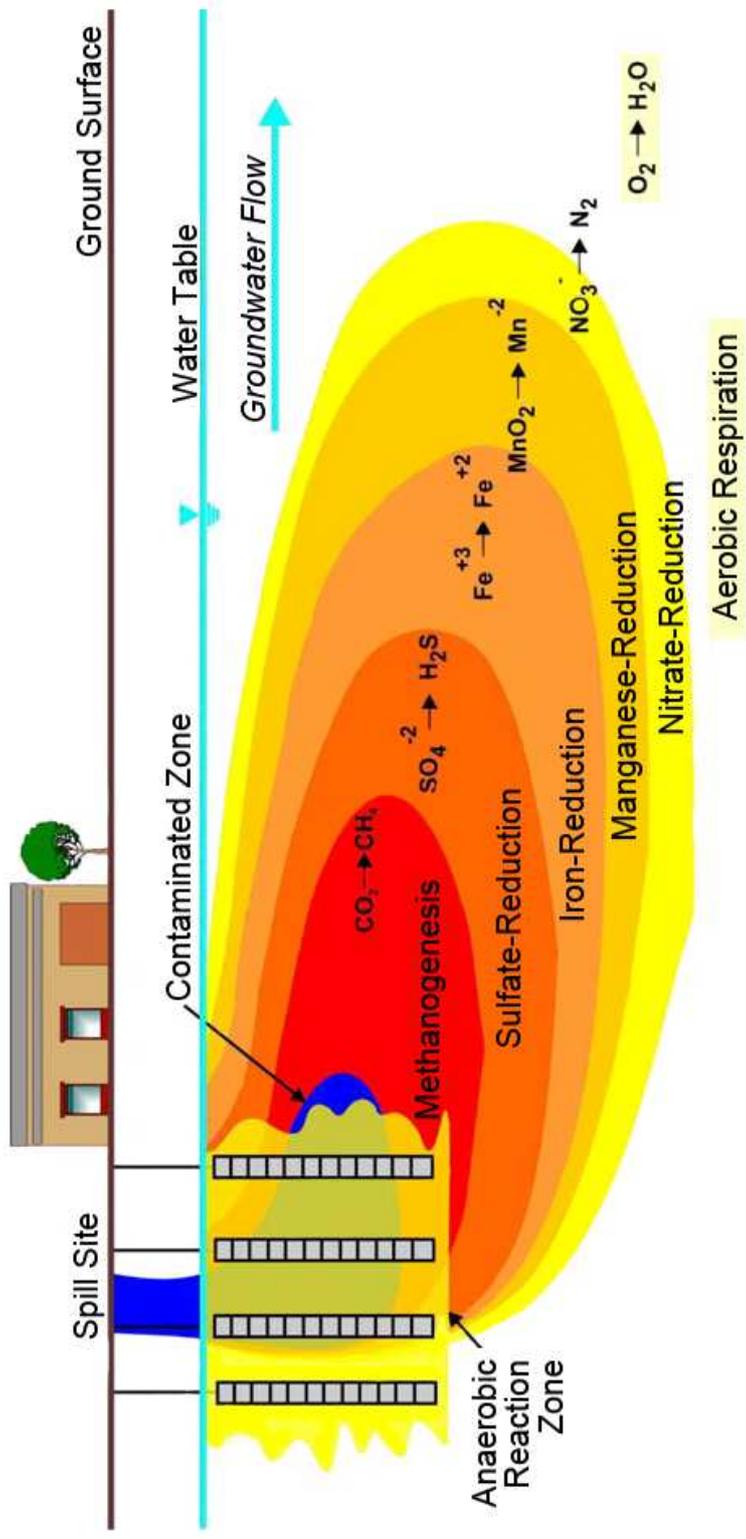


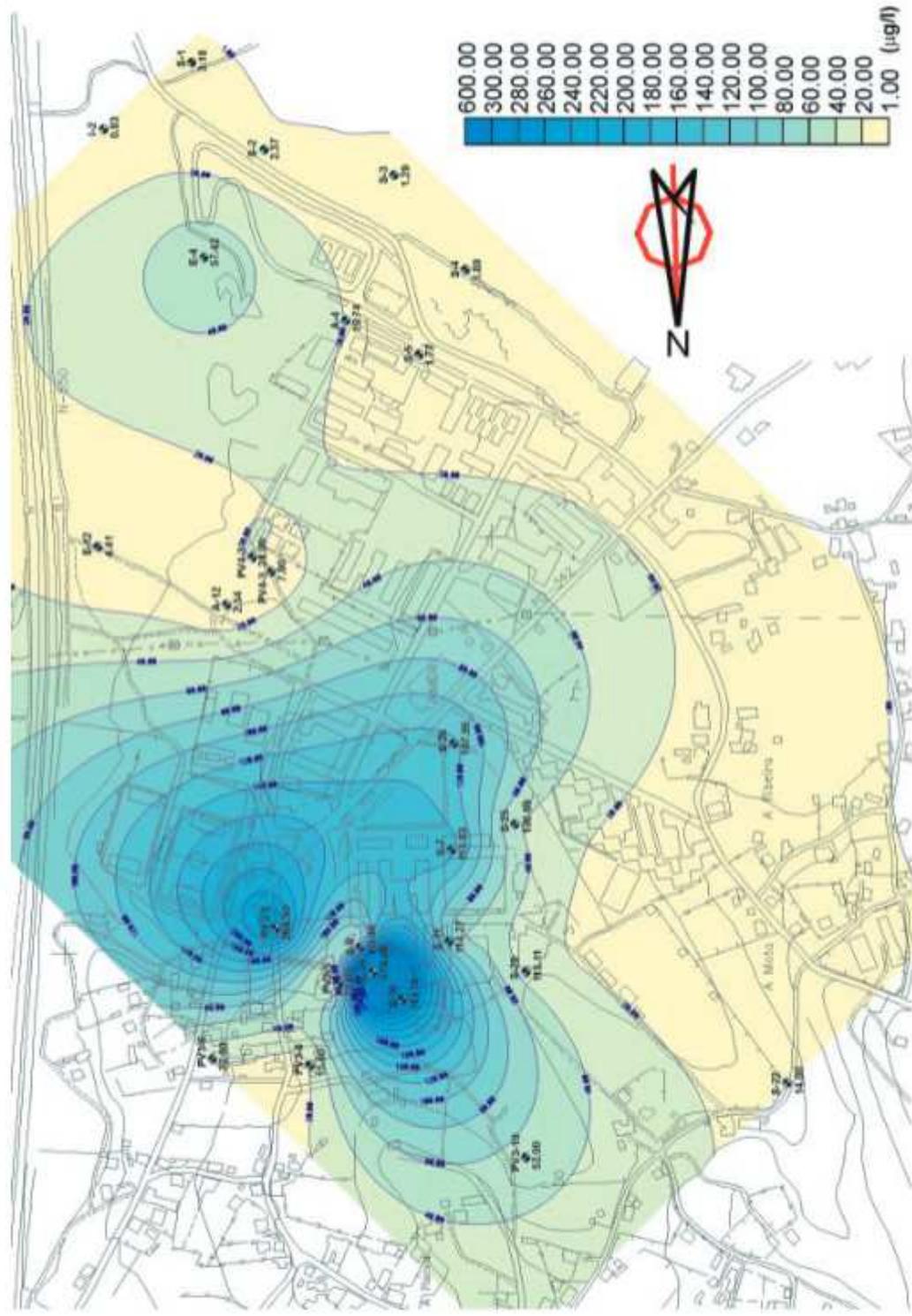
ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL
 HEXACLOROCICLOHEXANO EN EL SISTEMA SUELO-PLANTA
 PARA SU APLICACIÓN EN TÉCNICAS DE FITOCORRECCIÓN

Roberto Calvelo Pereira



Callicatas en la zona de estudio. Datos de distribución porcentual con la profundidad.





Distribución de la contaminación en aguas subterráneas (Crespo *et al.*, 2001)

Alternativas de recuperación de suelos contaminados por vertidos de HCH o residuos asociados a la producción y comercialización de HCH técnico y Lindano (modificado de Rulkens, 1993; Rulkens y col., 1997).

Factores de relevancia		Opciones de Tratamiento		
		"Hot spots" (contaminación extrema)	Fuerte contaminación	Contaminación difusa
i) Cómo se ha contaminado el suelo	deposición de un residuo sólido de HCH y basuras aplicación directa transformación de HCH lavado del HCH desde la parte superior	Lugares de peligro; No hay tratamiento <i>in situ</i>	Grandes extensiones; contaminación alta	contaminación leve; distribución difusa
ii) Tipo de suelo implicado	suelos arenosos suelos arcillosos cantidad y tipo de materia orgánica en el suelo	Tratamiento térmico Extracción con agentes acuosos Extracción con agentes orgánicos Extracción supercrítica (CO ₂) Limpieza química del suelo excavado Deshalogenación	i) suelo excavado (<i>ex situ</i>) Tratamiento biológico Biorreactores Compostaje Landfarming Tratamiento microbiológico	Uso de plantas Fitorrección Uso de microorganismos Biorremediación
iii) Propiedades de los isómeros de HCH solubilidad (agua, disolventes orgánicos) características de adsorción y absorción (suelos, plantas): estabilidad química/térmica Volatilidad/biodegradación		Oxidación con aire húmedo	Tratamiento Físico-Químico ii) tratamiento <i>in situ</i> Extracción <i>in situ</i> Biorrecuperación	Mejora de la actividad biótica de plantas de microorganismos

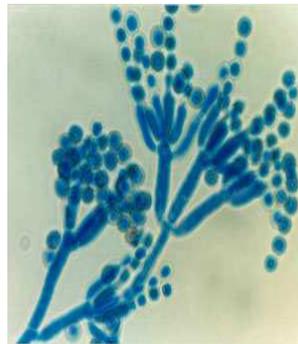
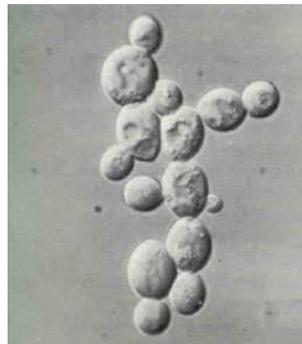
TÉCNICAS ALTERNATIVAS

- menor riesgo sanitario y ambiental
- menores costos económicos
- menores impactos negativos sobre la calidad de suelos y aguas subterráneas
- menor cantidad de subproductos residuales



BIORREMEDIACIÓN microbiana

Consisten en el uso de microorganismos (levaduras, hongos y bacterias) para descomponer o degradar sustancias contaminantes peligrosas presentes en suelos, sedimentos o aguas subterráneas, bien a sustancias de carácter menos tóxico, bien a sustancias inocuas para la salud humana y los ecosistemas.

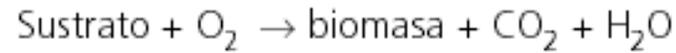


BIOPILAS (LANDFARMING)

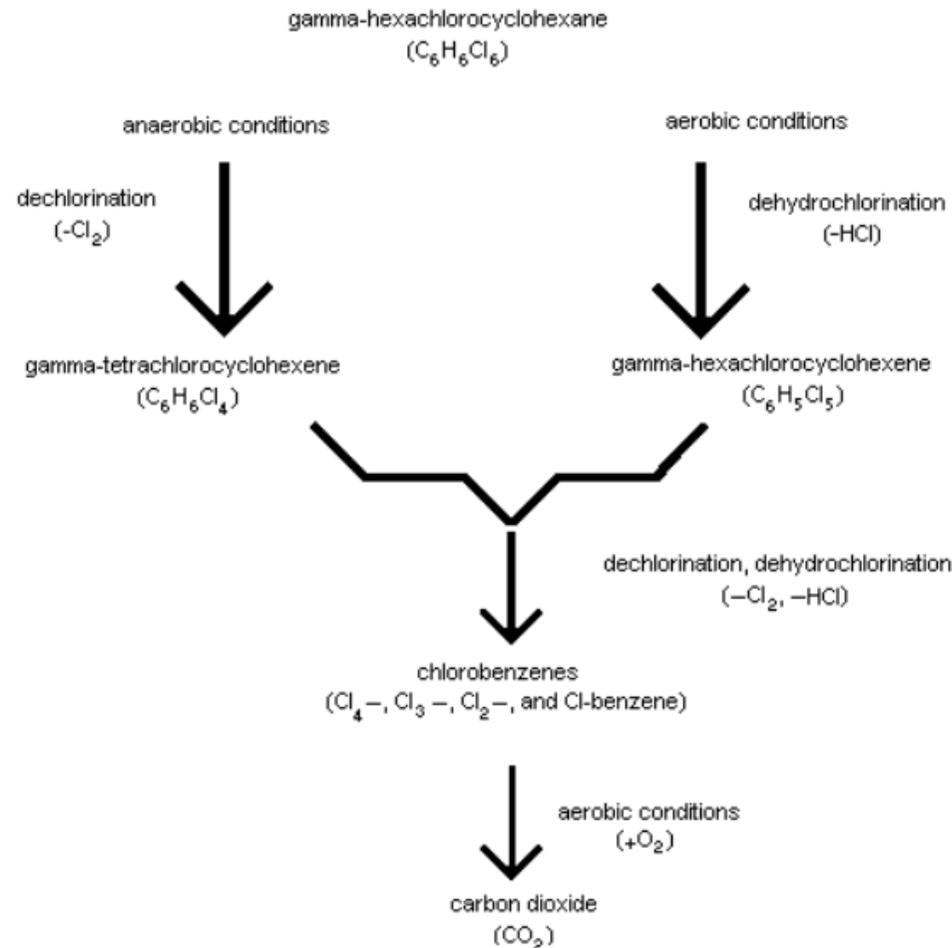
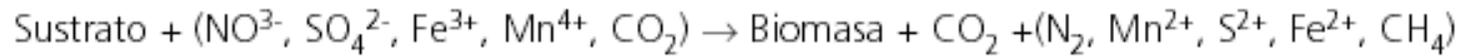


Ruta metabólica en bacterias

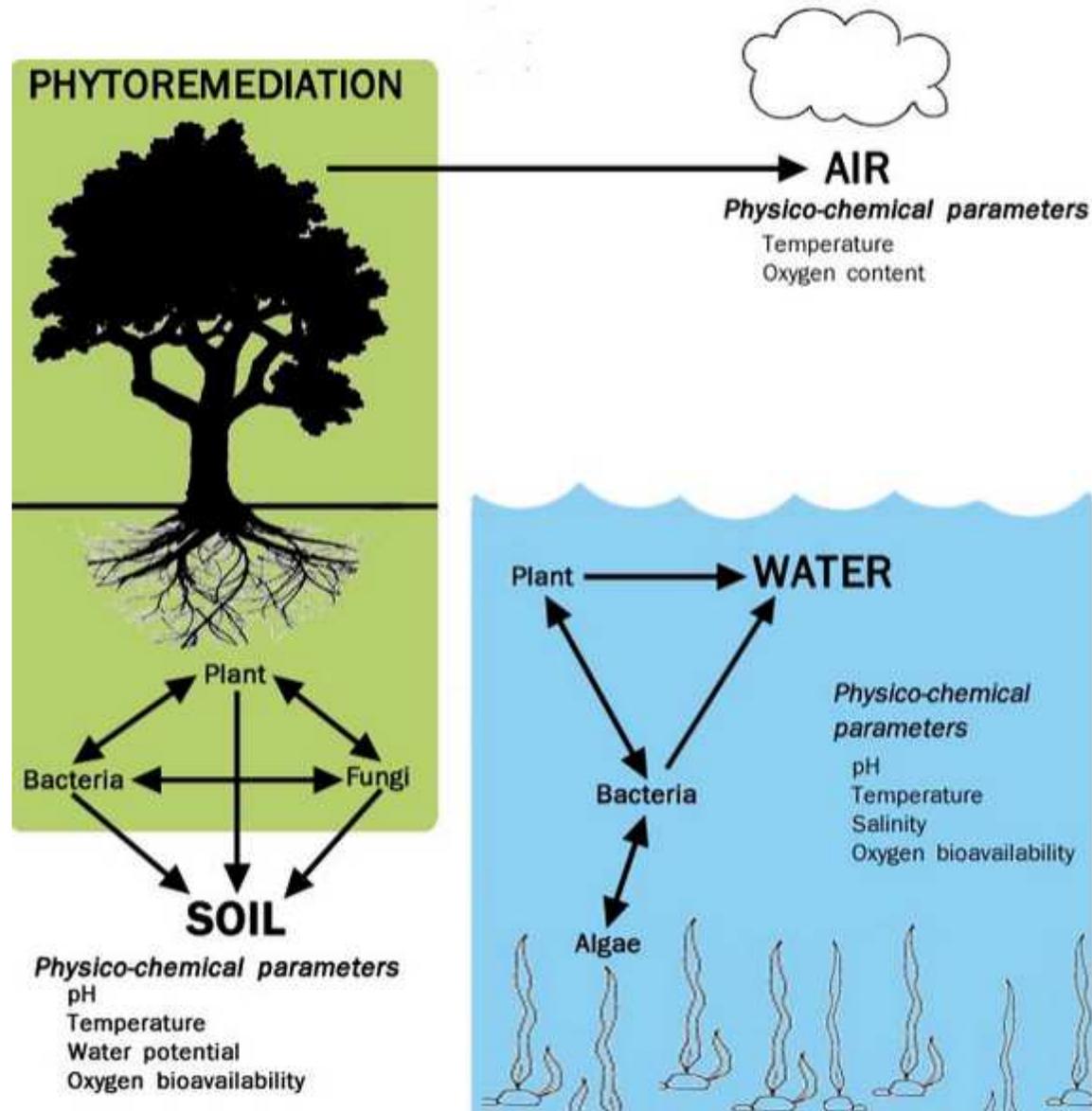
Degradación aerobia:



Degradación anaerobia:



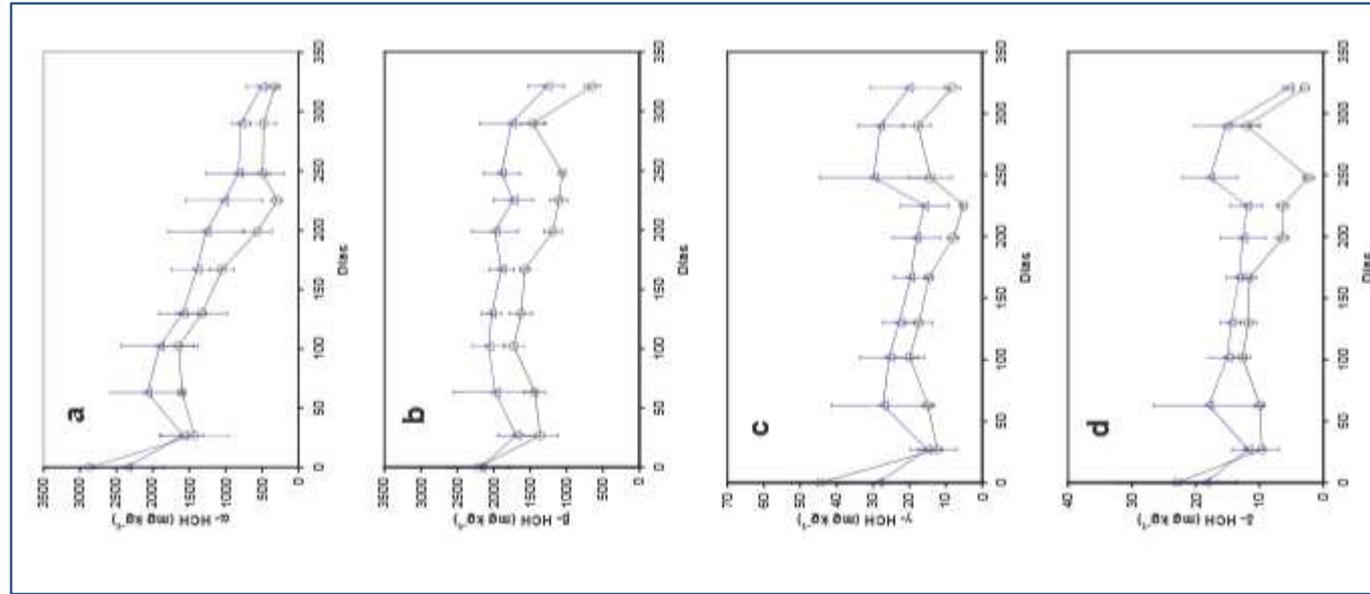
FACTORES QUE AFECTAN A LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS



BIOCORRECCIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON ISÓMEROS DE HEXACLOROCICLOHEXANO MEDIANTE TÉCNICAS DE LANDFARMING Y BIOPILAS

Rubinos, D.; Villasuso, R.; Barral, M.T. y Díaz-Fierros, F.

Depto. Edafología e Química Agrícola. Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago.



Velocidad media de degradación de los isómeros α - y β -HCH (mg HCH/kg día) para el tratamiento del suelo mediante formación de biopilas.

Isómero	Biopila 1	Biopila 2	Biopila 3
α -HCH	43,8	10,8	4,3
β -HCH	26,8	8,8	8,5

tecnología útil en el tratamiento de suelos contaminados con HCH, siendo también los isómeros α - y γ -HCH más fácilmente degradados que los isómeros β - y δ -HCH. Por su necesidad de equipamiento relativamente simple y por el grado de eficacia mostrada por este sistema puede ser igualmente una técnica prometedora para la recuperación de suelos contaminados con HCH.

FITORREMEDIACIÓN



Uso de sistemas basados fundamentalmente en la acción de las plantas para sanear suelos, sedimentos, residuos, aguas superficiales y subterráneas.

PROCESOS en las PLANTAS

Fotosíntesis

Intercambio gases transpiración
(CO_2 ; O_2 + H_2O)

Respiración

Translocación

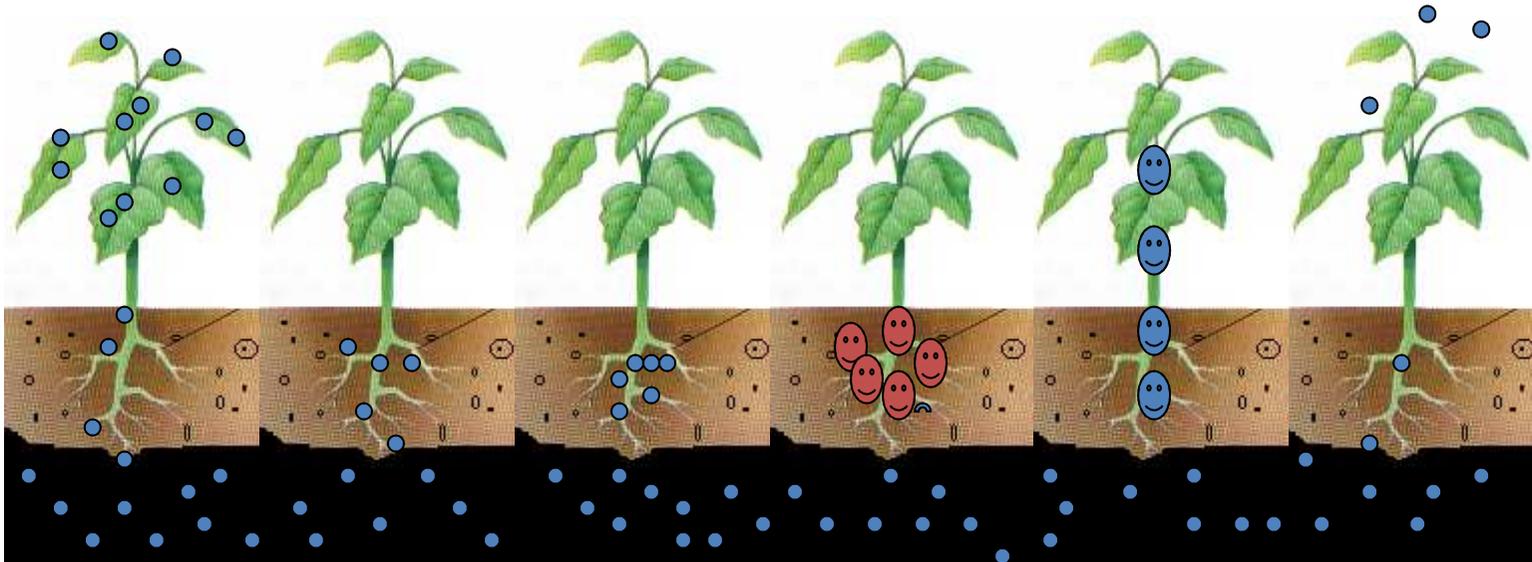
Floema

Xilema

Exudados radiculares

Sorción de agua y nutrientes

FITORRESTAURACIÓN DE SUELOS



FITOEXTRACION

RIZOFILTRACION

FITOESTABILIZACION

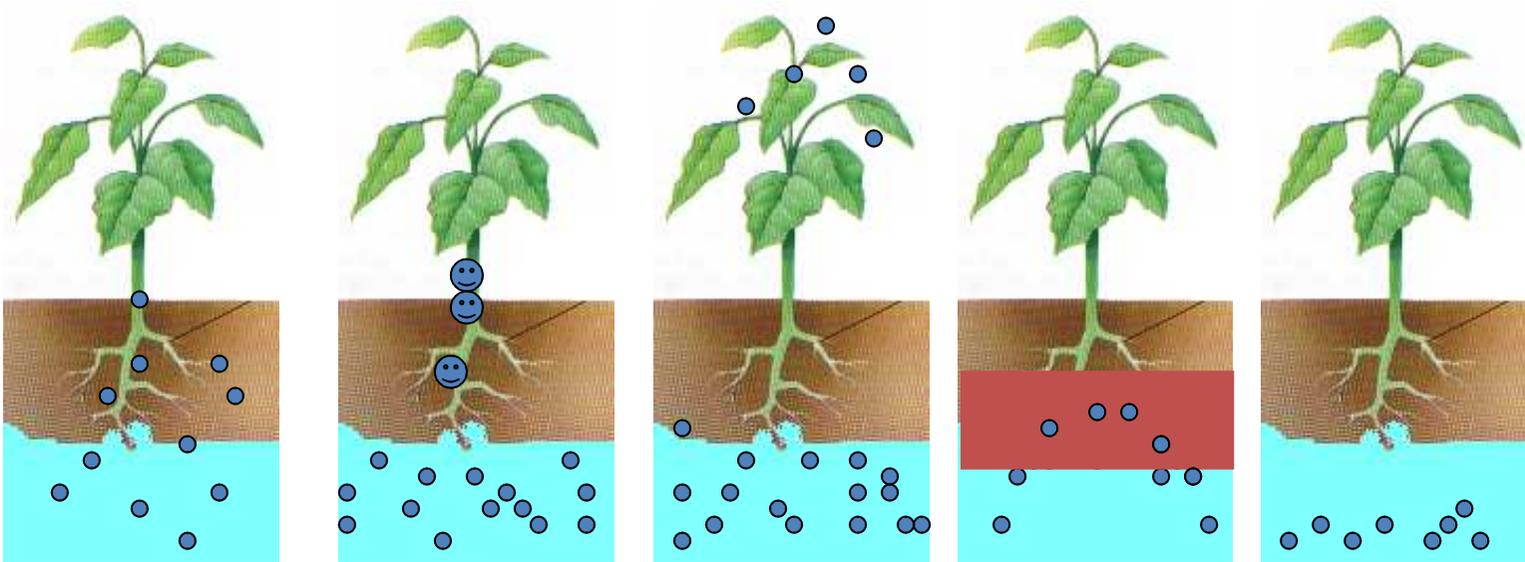
RIZODEGRADACION

FITODEGRADACION

FITOVOLATILIZACION

SISTEMAS DE CUBIERTA VEGETAL

FITORRESTAURACION DE AGUAS SUBTERRANEAS



RIZOFILTRACION

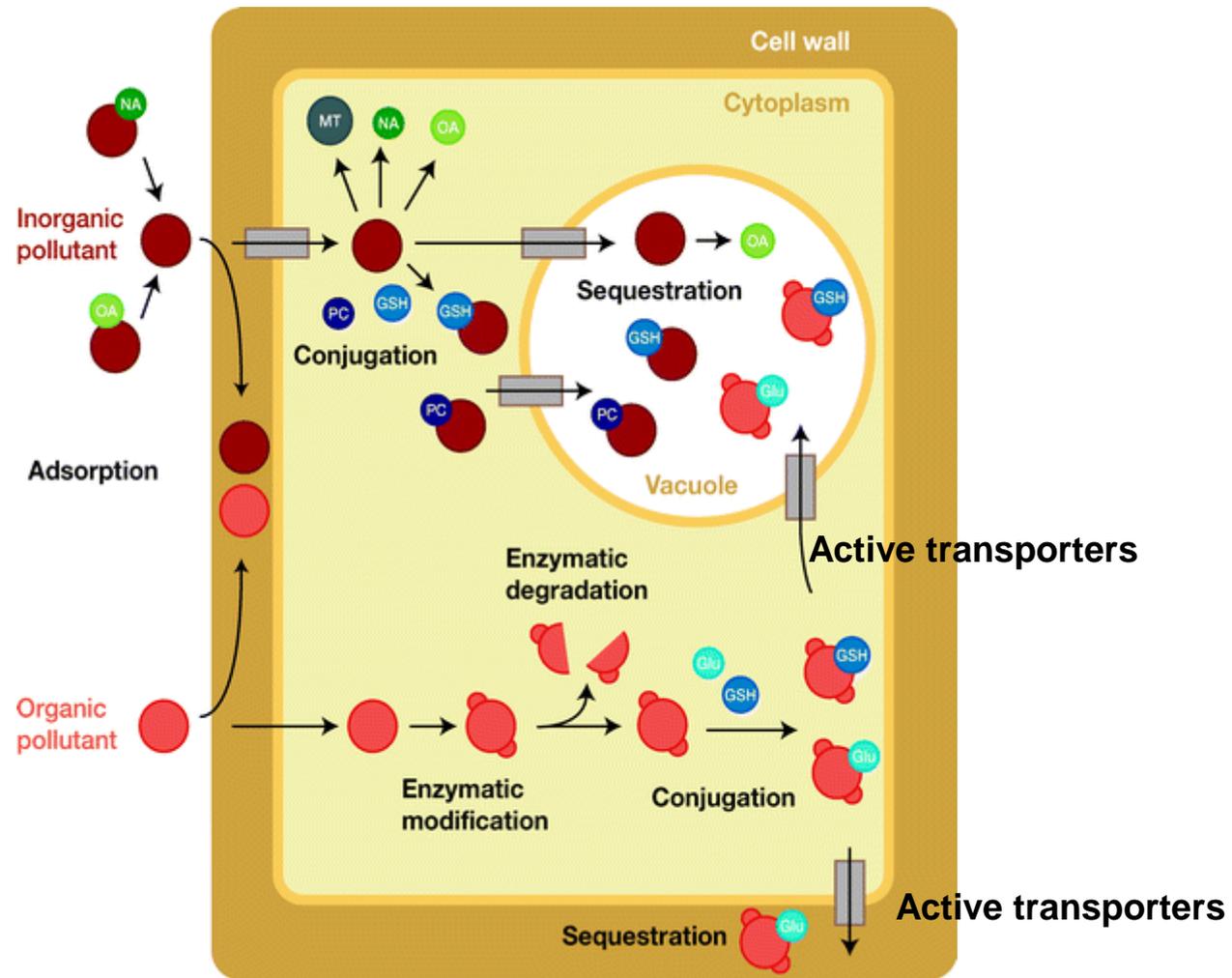
FITODEGRADACION

FITOVOLATILIZACION

CONTROL HIDRAULICO

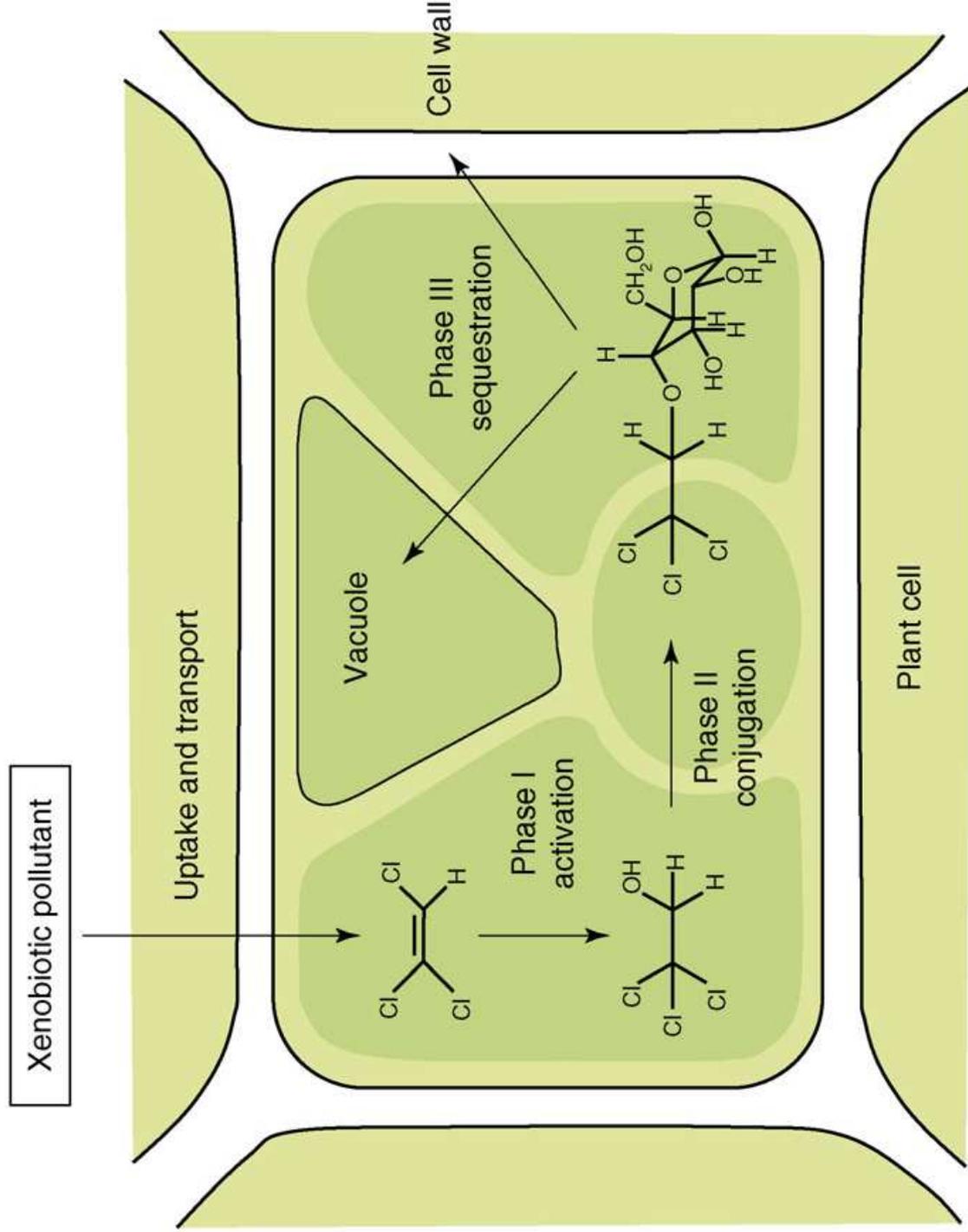
CUBIERTA VEGETAL

CORREDORES RIBERA / "BUFFER STRIPS"



Detoxification involves conjugation followed by active sequestration in the vacuole and apoplast, where the pollutant can do the least harm.

Chelators shown are GSH: glutathione, Glu: glucose, MT: metallothioneins, NA: nicotianamine, OA: organic acids, PC: phytochelatin.



TRENDS in Biotechnology



PLANTAS A UTILIZAR

- Plantas que crecen en el área afectada
- Cultivos y forrajes
- Plantas que han demostrado su eficiencia en estudios científicos
- Especies arbóreas
- Plantas modificadas genéticamente (transgénicas)



Types of Plants, Contaminants, and Media

Type of Contaminant	Medium	Type of Plant													
		Alfalfa	Alyssum	Bald cypress	Black locust	Cottonwood	Grasses	Hybrid poplars	Indian mustard	Pennycress	Red Mulberry	Stonewort	Sunflower	Water hyacinth	Willow
Organic	Soil			▲ PD RD			▲ RD	▲ PD RD			▲ RD	▲ PD			▲ PD RD
	Sediment			▲ PD RD			▲ RD	▲ PD RD			▲ RD	▲ PD			▲ PD RD
	Groundwater			▲ PD		▲ HC		▲ HC PD				▲ PD			▲ HC PD
Inorganic	Soil	▲ PV	▲ PE		▲ PV		▲ PS	▲ PE PS PV	▲ PE PS PV	▲ PE		▲ PE			
	Sediment	▲ PV	▲ PE		▲ PV		▲ PS	▲ PE PS PV	▲ PE PS PV	▲ PE		▲ PE			
	Groundwater					▲ HC		▲ HC					▲ RF	▲ RF	▲ HC

▲ Plant is effective for the type of contamination and medium shown.
 HC Hydraulic control
 PD Phytodegradation
 PE Phytoextraction

PS Phytostabilization
 PV Phytovolatilization
 RD Rhizodegradation
 RF Rhizofiltration

UTILIZACIÓN DE *POPULUS SP.* EN FITORREMEDIACION

Más de 25 especies distribuidas por el mundo

Rápido crecimiento (3-5 metros/año)

Tasas de transpiración elevadas (100 L/día en ejemplares de 5 años)

No forma parte de la cadena trófica

Los árboles pueden ser utilizados en la fabricación de papel o aprovechados energéticamente

Longevidad (25-30 años)

Fácil crecimiento a partir de esquejes

Adaptado de Gordon (1997) and Schnoor et al. (1995)

MECANISMOS en *Populus sp*

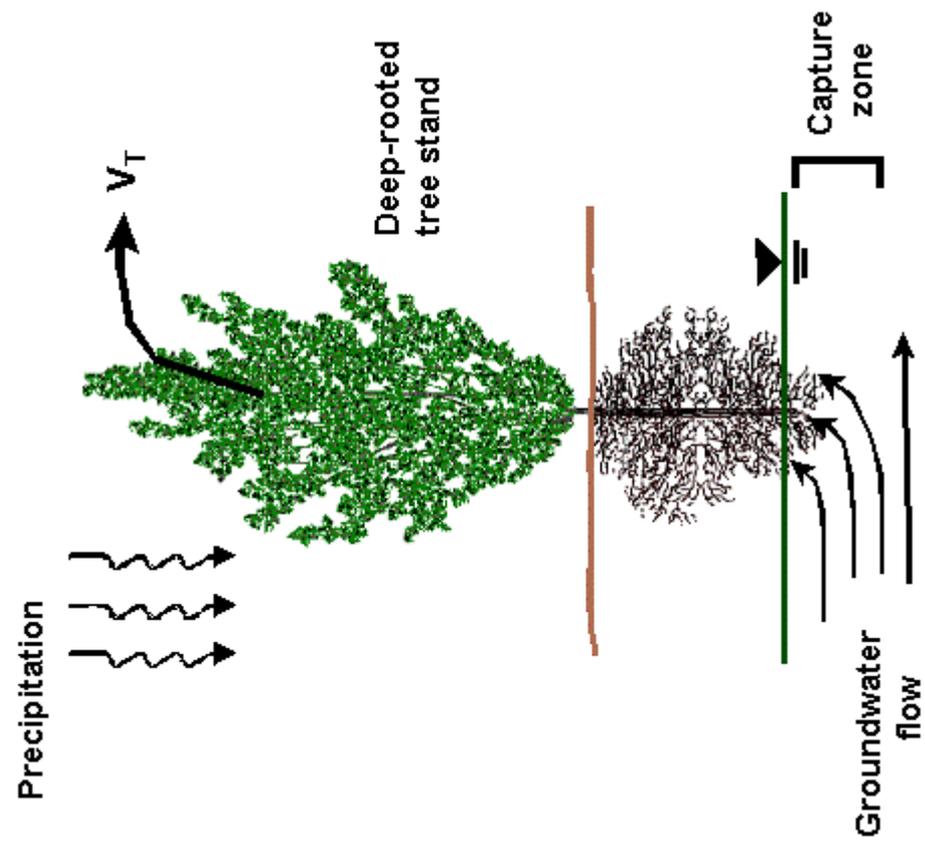
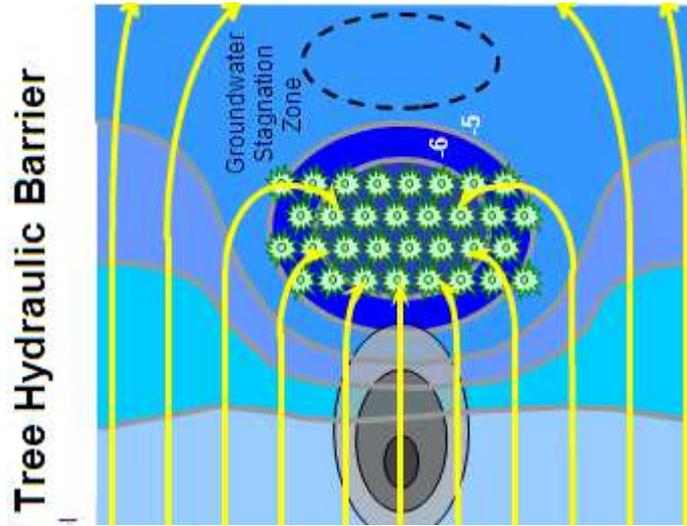
Process	Product
Metabolism ^a	chloral hydrate, trichloroethanol di- and trichloroacetic acid
Incorporation ^a	Insoluble residue
Mineralization ^a	CO ₂
Transpiration ^a	TCE vapor
Rhizospheric degradation via microorganisms	CO ₂ ^b , dehalogenation metabolites such as <i>cis</i> -1,2-dichloroethylene ^c , vinyl chloride ^d , and others

a - Newman et al. (1997)

b - Walton and Anderson (1990)

c - Gordon et al. (1997)

d - Workshop on Phytoremediation of Organic Contaminants (1996)



Estimating the Rate of Water use for a Tree Stand

$$V_T = ET_0 \cdot \theta \cdot LAI \cdot A$$

V_T = volumetric rate of water use by the stand

ET_0 = reference evapotranspiration: rate of transpiration by a well-watered 15-cm tall fescue turf

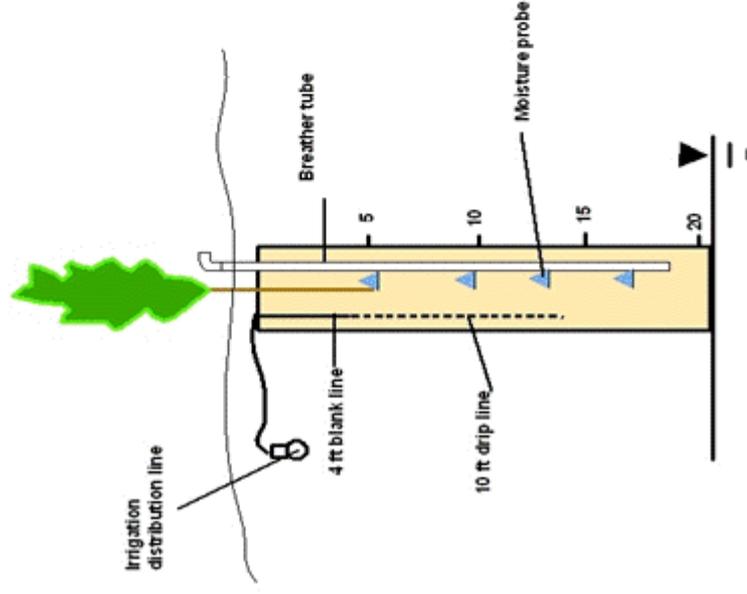
θ = water use multiplier for the trees within the stand: rate of water use per unit leaf area as a percentage of ET_0

LAI = leaf area index: the leaf area per unit area of ground surface

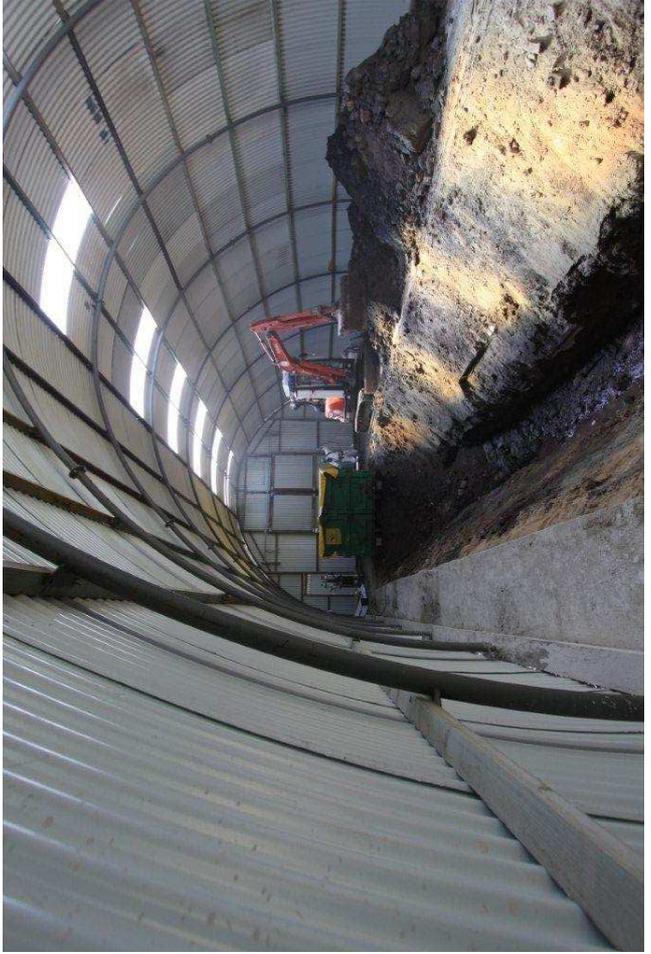
A = area of the stand

Planting Methods and Cultural Practices

(to obtain trees with deep-roots)



- Planting methods
 - boreholes, backfilled with sand/compost
 - vertical drip lines
 - breather tubes
 - moisture probes
 - poplar/willow poles deeply planted
- Subsurface irrigation
 - 2003 – 2006
 - no irrigation in 2007
 - using nutrient solutions in spring

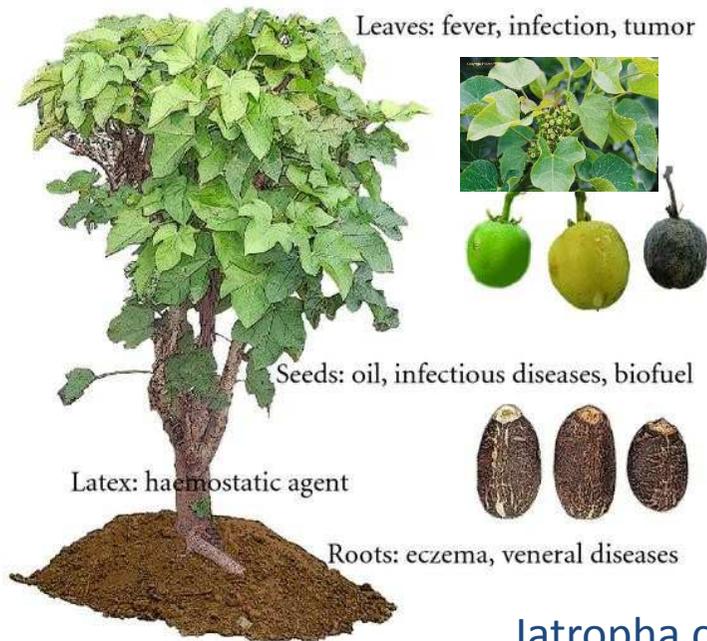




lindane references.pdf



Spinacea oleracea



Jatropha curcas

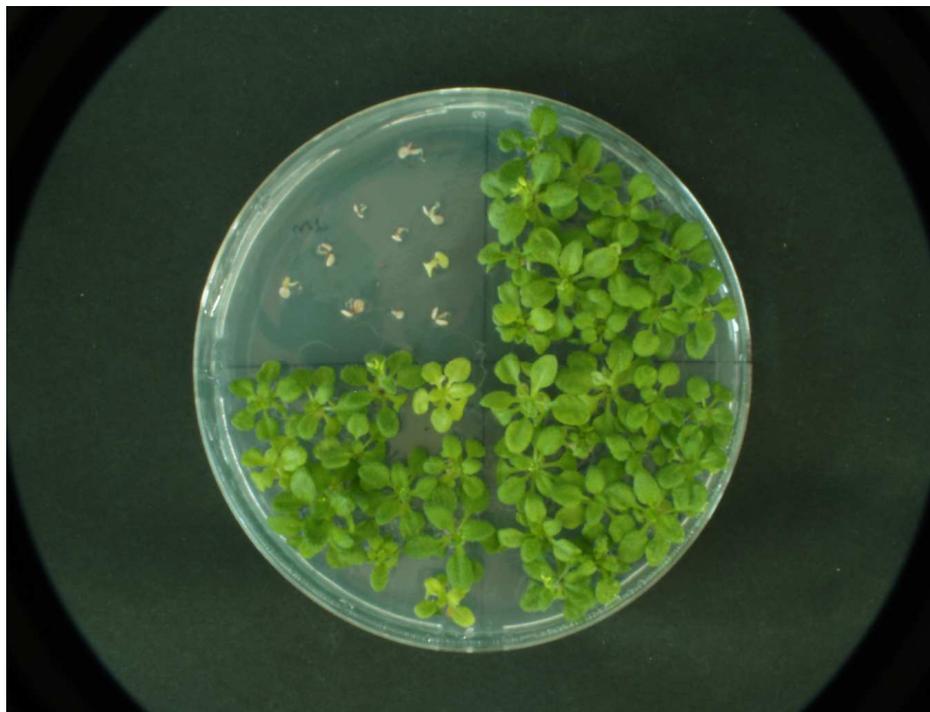


NORMATIVA							
Límites Máximos de Residuos en alimentos (Reglamento CE 396/2005)							
	Detalles	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	HCH¹	
		(mg kg⁻¹)					
Fruta fresca	Anexo II	-	-	0.010	-	-	0.010
Verduras frescas o congeladas		-	-	0.010	-	-	0.010
Legumbres secas		-	-	0.010	-	-	0.010
Cereales		-	-	0.020	-	-	0.010
Productos de origen animal		0.200	0.100	0.020	-	-	-
Espicias	Anexo IIIb	-	-	0.500	-	-	0.020
Animales de granja		0.200	0.100	0.020	-	-	-
Miel		-	-	0.010	-	-	-

VIA NO UTILIZABLE

Modificación genética de una planta, mediante la incorporación del gen *linA*, procedente de la bacteria *Sphingomonas paucimobilis*, aislada de suelos contaminados con Lindano. El gen *linA* codifica una enzima que actúa sobre el Lindano y lo transforma en triclorobenceno, un producto de menor toxicidad y más fácil degradación.

José Eduardo González-Pastor del Centro de Astrobiología (CSIC-INTA) y Víctor de Lorenzo del Centro Nacional de Biotecnología (CSIC).



Placa con Lindano y sembrada con plantas transgénicas que contienen el gen *linA salvage (linA-wt)* y *linA con una modificación (linA-CtHIS)*. Como control se ha sembrado la estirpe silvestre de la planta *A.thaliana*.

CONCLUSIONES

- Las técnicas alternativas son viables en áreas de contaminación media – baja.
- Se precisan buenos y profusos datos para elegir las zonas y las matrices sobre las que aplicarlas.
- Es posible y deseable desarrollar un proyecto piloto “de demostración” donde puedan colaborar universidades, centros de investigación y empresas del sector de la descontaminación.
- Es necesaria la formación de los técnicos de las distintas administraciones (especialmente las municipales) y de aquellos que trabajan en empresas de ingeniería en materia de las posibilidades que ofrecen las técnicas sustentables.

Gracias por su atención





Dra. Amparo Cortés Lucas

**S.D. Edafologia
Dept. Productes Naturals, Biologia Vegetal i Edafologia
Universitat de Barcelona**

Tel. 93 402 44 94

Fax 93 402 44 95

acortes@ub.edu