

Tema 3. Comportamiento de los compuestos orgánicos en el medio ambiente

3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

- 3a.1. Introducción. Interacciones
- 3a.2. Bioacumulación
- 3a.3. Toxicidad

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

Leer el tema 3 de la referencia 1 de la guía docente

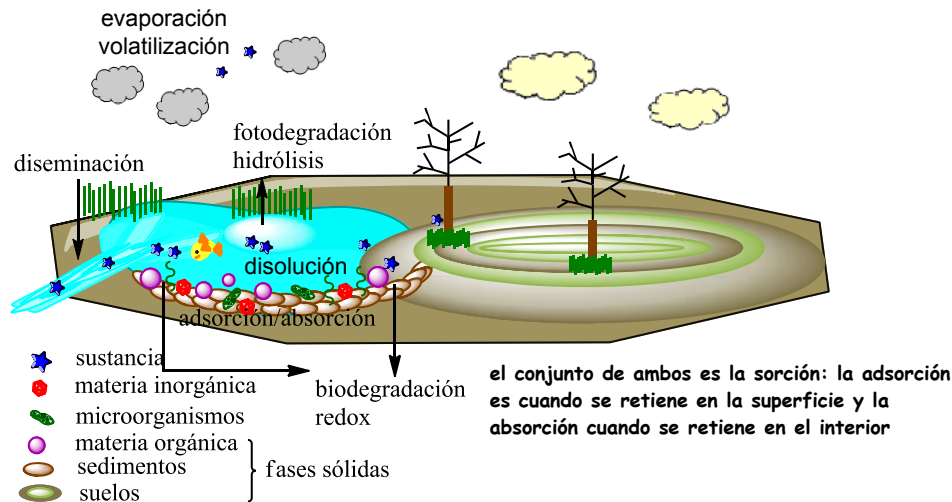
3a.1. Introducción. Interacciones

combinación de procesos de transporte, difusión y degradación



- disolución- evaporación-reparto entre fases
- reacciones químicas, fotoquímicas y biológicas

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente



Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

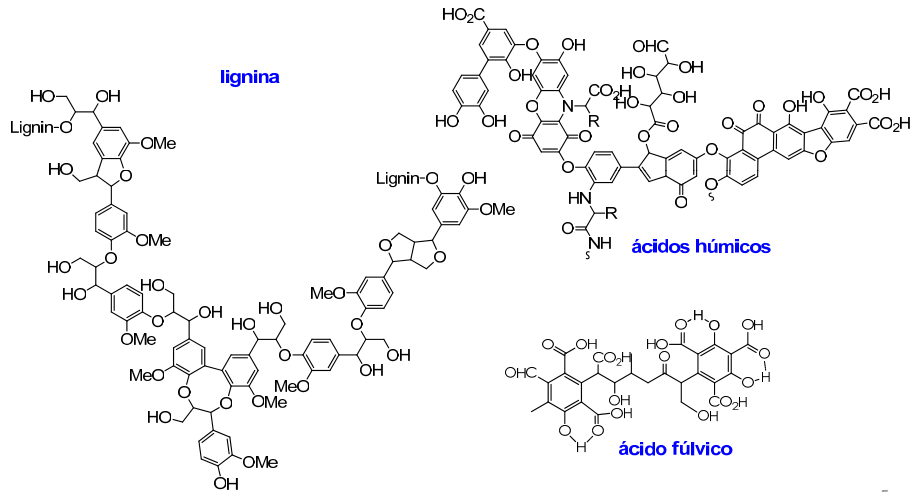
■ Fases sólidas

i. Materia orgánica

- mezcla de macromoléculas biológicas:
 - proteínas, ác. nucleicos, lípidos
 - celulosa, lignina
 - productos de degradación
- suelo y sedimentos: plantas
- lagos: residuos terrestres y restos org. acuáticos
- mares: plancton
- estado
 - sólido
 - coloidal: materia orgánica disuelta (>1µm)
- material vegetal → sustancias húmicas
 - ác. húmicos
 - ác. fúlvicos
- sust. de origen antropogénico:
 - Plásticos, caucho, madera, residuos de combustión

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

Ácidos húmicos P.M. 10^5 - 10^6 , solubles en agua a $\text{pH} > 7,5$, presentes en aguas superficiales
 Ácidos fúlvicos P.M. 50.000 solubilidad en agua a cualquier pH



Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

ii. Suelos y sedimentos

Suelos. Composición:

- arcillas: aluminosilicatos, carga \ominus
- carbonato cálcico
- FeOOH
- Fe_2O_3

Sedimentos. Cubiertos por agua (total o parcialmente)

- residuos minerales
- rocas
- lodo
- restos de seres vivos

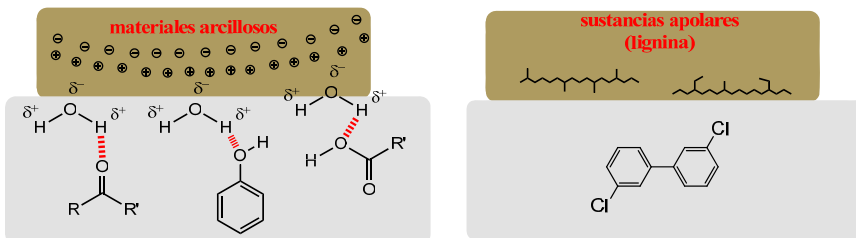
actividad de microorganismos



Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

■ Interacciones fase sólida-disolución

- adsorción-desorción: el compuesto se adhiere a la fase sólida
- absorción: el compuesto penetra en la fase sólida



Interacción culómbica

Interacción hidrofóbica

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

Volatilización-transporte-redeposición

Los gases pasan directamente a la atmósfera

Los líquidos, pueden disolverse en el agua, evaporarse, adsorberse

Los sólidos pueden disolverse en agua, sublimar al aire, adsorberse

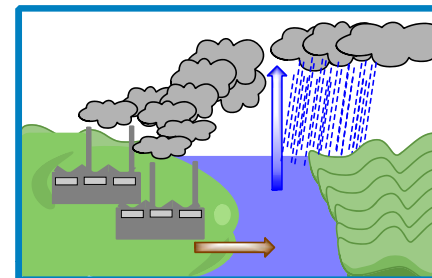


Tabla 3a.1 clasificación en función de la solubilidad

Solubilidad agua mg/l (ppm)	Clasificación ³
<0,10	No soluble
0,1-1	Ligeramente soluble
1-10	Moderadamente soluble
10-100	Fácilmente soluble
>100	Muy soluble

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

■ Interacciones aire-agua

i. **Coefficiente de reparto agua-aire. Constante de la Ley de Henry** K_{Hi} = cte. de Henry o de reparto agua-aire (M atm⁻¹)

$$K_{Hi} = \frac{C_i}{P_i} \quad C_i = \text{concentración de } i \text{ en disolución (M)} \\ P_i = \text{presión de vapor de } i \text{ sobre la disolución (atm)} \quad K_H^{cc} = \frac{c_a}{c_g} = K_H \times RT$$

Unidades de la constante de Henry

$K_H = C/P$ M atm⁻¹; $K_H = P/C$ atm M⁻¹
M = mol/m³; M = mol/l

c_a = ccción en la fase acuosa
 c_g = ccción en la fase gaseosa

Tabla 3a.2 presiones de vapor

Compuesto	Pv (kPa)	Volatilidad
Naftaleno	1,09 10 ⁻²	>10 ⁻³ , elevada
Acenafteno	5,96 10 ⁻⁴	
Fenantreno	2,67 10 ⁻⁵	10 ⁻³ -10 ⁻⁶ , media
Antraceno	1,44 10 ⁻⁶	
Fluoranteno	2,54 10 ⁻⁴	
Pireno	8,86 10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷ , baja

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

Tabla 3a.3 valores de la constante de Henry, T=298K

Compuesto	K_H (M atm ⁻¹)	Compuesto	K_H (M atm ⁻¹)
O ₂	1,3 10 ⁻³	bomba de solubilidad	
NO	1,9 10 ⁻³	CO ₂	3,4 10 ⁻²
NO ₂	1,0 10 ⁻²	NH ₃	62
O ₃	1,13 10 ⁻²	HCl	727

La solubilidad de los gases disminuye al aumentar la temperatura

El incremento de CO₂ en las aguas de profundidad media polares hace que en las aguas superficiales del ecuador sea menor que la media del planeta

Unidades de medida de presión

1 Pa = 1 N/m² (N=newton)

1 Pa = 7,5 x 10⁻³ mm Hg (Torr)

1 kPa (kilopascal) = 1000 Pa = 7,5 mm Hg (Torr)

1 mPa (milipascal) = 0,001 Pa = 7,5 x 10⁻⁶ mm Hg (Torr)

1 atm = 101,325 kPa (kilopascal) ; 1 atm = 14,70 lb/pulg²

La unidad del sistema internacional de presión de vapor es el pascal (Pa) (o el milipascal (10⁻³ Pa))

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

Tabla 3a.4. Volatilidad en función de la constante de la ley de Henry K_H^5

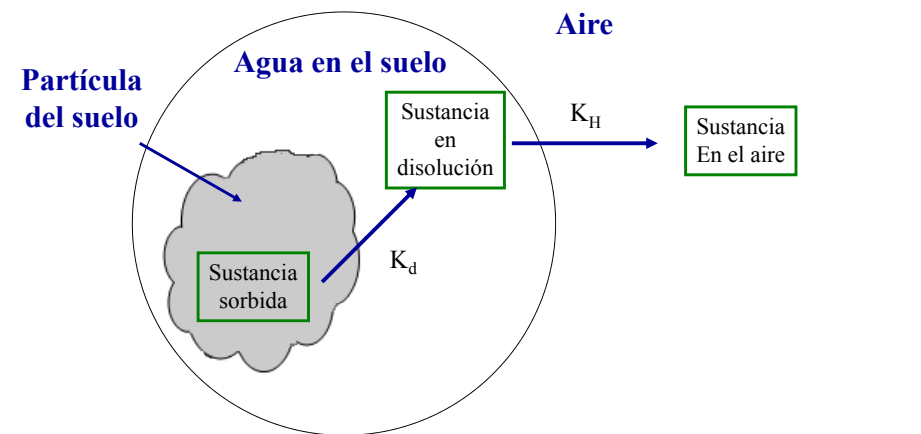
Volatilidad		Valores (atm m ³ /mol)
No volátil	Puede disolverse en agua	<3 x 10 ⁻⁷
Baja volatilidad		3 x 10 ⁻⁷ - 1 x 10 ⁻⁵
Volatilidad moderada	Puede evaporarse	1 x 10 ⁻⁵ - 1 x 10 ⁻³
Alta volatilidad		> 1 x 10 ⁻³

Coefficiente de distribución entre una fase sólida y otra acuosa (Kd)

$$K_d = \frac{C_{i,S}}{C_{i,A}}; C_{i,S} = \text{cción en fase sólida} \quad C_{i,A} = \text{cción en fase acuosa}$$

$K_{oc} = K_d/f_{oc}$, siendo f_{oc} = gramos oc/gramos suelo.

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente



representación de las constantes que se han explicado

Ref.: 6

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

(K_{oc}) es el Coeficiente de Adsorción de carbono orgánico o Coeficiente de adsorción suelo/agua o el Coeficiente de adsorción.

Es una medida de la tendencia de un compuesto orgánico a ser adsorbido (retenido) por los suelos o sedimentos

$$K_{oc} = \frac{\text{concentración del compuesto unido a carbono orgánico (mg/g)}}{\text{concentración del compuesto disuelto en el agua (mg/ml)}}$$

Tabla 3a.5. Movilidad de las sustancias en función de K_{oc}

Log K _{oc}	Clasificación ³ (movilidad/adsorción al suelo)
<1	Muy móvil/muy débil
1-2	Móvil/débil
2-3	Moderada
3-4	Ligeramente móvil/moderada, fuerte
4-5	Escasamente móvil/fuerte
>5	No es móvil/muy fuerte

$$K_{oc} = K_D / f_{oc}$$

siendo
f_{oc} = gramos oc/gramos suelo.

si está muy adsorbido no tiene mucha movilidad

Facultad de Farmacia. UPV/EHU. Química II. 1º curso Ciencias Ambientales. Curso 2019-20

13

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

3a.2. Bioacumulación

- transferencia de sustancia a un organismo vivo:
 - aire
 - agua
 - alimentación
- metabolismo y excreción / acumulación
- Coeficiente de reparto n-octanol-agua, K_{ow}, K_{oa}, P, refleja la lipofilia: cuanto mayor sea más se acumulará en tejidos grasos

cuanto más lipófilo más bioacumulable

$$K_{ow} = \frac{C_{n\text{-oc tanol}}}{C_{\text{agua}}}$$

- K_{ow} > 100: muy lipófilo, se suele expresar como logP

Facultad de Farmacia. UPV/EHU. Química II. 1º curso Ciencias Ambientales. Curso 2019-20

14

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

También podemos estimar la lipofilia utilizando un parámetro para los sustituyentes de un compuesto el parámetro π

$$\pi = \log \frac{P_X}{P_H}$$

Sustituyentes lipófilos π + π(Cl) = 0.71 π(NH₂) = -1.23
Sustituyentes hidrófilos π - π(O) = -3.87 π(NO₂) = -0.28

pi positivo lipófilo y pi negativo hidrófilo

- Tabla 3a.6. Valores de K_{ow} de algunos insecticidas halogenados,

cuanto menor logK_{ow} mayor hidrófilo

Compuesto		log K _{ow}
DDT	→ acumulación	6,2
Nicotina	→ distribución	1,3
Dieldrín		3,88
Lindano		2,67
PHA (hidrocarburos aromáticos polinucleares)		3-6,9
Dioxinas y PCB (bifenilos policlorados)		4-8

Facultad de Farmacia. UPV/EHU. Química II. 1º curso Ciencias Ambientales. Curso 2019-20

15

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

También podemos estimar propiedades electrónicas teniendo en cuenta el parámetro σ de los sustituyentes, en compuestos aromáticos

Tabla 3a.7. Valores de π y σ para diferentes sustituyentes

	-NH ₂	-OH	-CHO	-CN	-CO ₂ H	-NO ₂	-CH ₃	-Cl	-C ₆ H ₅
π	-1.23	-0,67	-0,65	-0,57	-0,32	-0,28	0,56	0,71	1,96
σ _D	-0,66	-0,37	0,42	0,66	0,45	0,78	-0,17	0,23	-0,01
σ _M	-0,16	0,12	0,35	0,56	0,37	0,71	-0,07	0,37	0,06

sustituyentes atrayentes de electrones σ > 0
sustituyentes donantes de electrones σ < 0.

$$O; \sigma_m = -0.47; \sigma_p = -0.81$$

Facultad de Farmacia. UPV/EHU. Química II. 1º curso Ciencias Ambientales. Curso 2019-20

16

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

Tabla 3a.8. Bioacumulación en función de los valores de $\log K_{ow}$

Log K_{ow}	Clasificación (bioacumulación)	Ejemplo
>5	Muy alta	DDT, aldrín, clordano, mirex
3,5-5	Alta	Antraceno, 5CI-bifenilo
3-3,5	Media	Xileno, 1,2-diclorobenceno
1-3	Baja	Lindano, diurón, 2,4-D aspirina, valium
<1	Muy baja	Acetona, acetato de vinilo, AZT

los fenilos aumentan la lipofilia de un compuesto

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

3a.3. Toxicidad

Toxicología: es el estudio de los efectos nocivos sobre organismos vivos de sustancias ajenas a ellos.

Epidemiología: se determina de forma pasiva el historial de un grupo intentando relacionar las diferencias en enfermedades en relación a las diferencias ambientales

- **Toxicidad aguda:** comienzo rápido de los síntomas que sigue al consumo de una dosis de la sustancia
- **Toxicidad crónica:** exposición a largo plazo a dosis relativamente bajas de una sustancia presente en el aire, agua o alimentos.
- Suele expresarse como DL_{50} , (en inglés LD_{50})
 DL_{50} cantidad mínima de una sustancia generalmente expresada en mg/kg que es capaz de eliminar al 50% de los sujetos de prueba
- Se estudia mediante las curvas Dosis-Respuesta **mayor toxicidad menor DL_{50}**

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

Tabla 3a.9 Toxicidad⁵ en función de DL_{50}

DL_{50} en mg/kg de masa corporal	Clasificación (toxicidad)	Tipo toxicológico	Ejemplo
<5,0	Extrema	I	Paratión
5,0-50,0	Alta	II	Dieldrin
50,0-500,0	Moderada	III	Piretrinas
>500,0	Ligera	IV	Malatión

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

Contaminantes orgánicos persistentes (COP)

Los criterios que definen si un compuesto orgánico es o no un COP son los siguientes:

1. **Capacidad de sufrir transporte transfronterizo.** $P_v < 1000$ Pa y vida media en la atmósfera > 2 días o ha sido detectada en lugares remotos
2. **Toxicidad.** Capacidad de afectar negativamente a la salud humana o al medio ambiente
3. **Persistencia.** Vida media mayor a; dos meses en la hidrosfera; seis meses en los suelos o los sedimentos o si se considera suficientemente persistente para causar problemas
4. **Bioacumulación.** $\log K_{ow} > 5$

Vida media. Tiempo (días, semanas, años) necesarios para que la mitad del compuesto se descomponga. **con esto analizamos la persistencia de un compuesto**
Se suelen considerar diversos tipos de vida media. Vida media en suelo, vida media por fotólisis, vida media por hidrólisis.

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

- Se han utilizado un gran número de modelos más o menos complejos para cuantificar la **degradación de los plaguicidas** en suelos y aguas. El más común es el denominado modelo cinético de primer orden que describe la degradación del plaguicida en función del tiempo⁷:

$$r = dC/dt = -kt \text{ C, siendo}$$

r= degradación (mg/g/día)

C concentración de pesticida (mg/g)

t (días)

K_t coeficiente de degradación (1/día)

- Otra forma más conveniente de cuantificar dicho efecto es mediante la **vida-media** $t_{1/2}$ (días), donde $t_{1/2} = 0,693/k_t$.

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

Tabla 3a.10 Persistencia⁵

$t_{1/2}$ semanas	Clasificación* (persistencia)
<4	Ligera
4-26	Poca
27-52	Moderada
1-20 años	Alta
>20 años	Permanente

Tabla 3a.11. Contaminantes orgánicos persistentes que son objetivo del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente

Aromáticos	no aromáticos
PCB	aldrin
dioxinas	dieldrin
furanos	endrin
DDT	clordane
toxafeno	mirex
hexaclorobenceno	heptacloro

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

- El **GUS** (Groundwater Ubiquity Score) es un parámetro utilizado para estimar el potencial de contaminación de las aguas subterráneas por un pesticida.

$$GUS = \log t_{1/2} (4 - \log K_{oc})$$

Un pesticida con una vida media corta y un valor alto de K_{oc} tendrá un valor de GUS inferior a un pesticida con una vida media elevada y un bajo K_{oc} .

GUS > 2,8 lixiviable; GUS < 1,8 no lixiviable; 1,8 > GUS < 2,8 de transición

Tabla 3a.12. Propiedades e índice GUS de algunos plaguicidas⁴

Compuesto	Vida media suelo (días)	K_{oc}	Solubilidad agua (mg/l)	Índice GUS
Atrazina	60	100	33	3,68
Simazina	60	130	6,2	3,34
Lindano	400	1100	6,1	2,47
Clorpirifos	30	6070	0,4	0,37
Aldrín	100	229087	0,02	-2,8

Hacer tabla resumen sin teoría (hay q saberla)

Tema 3a. Transporte de sustancias en el medio ambiente

- Principios de Química Medioambiental. Miguel A. Sierra, Mar Gómez Gallego. Ed. Síntesis. 2007
- Química Ambiental de Sistemas Terrestres. Xavier Domènech, José Peral. Ed. Reverté. 2006
- Parámetros de los plaguicidas que influyen en los procesos que tienen lugar en el suelo <http://www.fao.org/3/X2570S08.htm#app2>. Evaluación de la contaminación del suelo. Apéndice 2 (3-01-2019)
- Plaguicidas, aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Ed. Ignacio Morell, Lucila Candela. Publicación de la Universitat Jaume I. ISBN:84-8021-240-3. 1998
- Características Físico-Químicas de los Plaguicidas y su Transporte en el Ambiente http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/descargas/caracteristicas_fyq_plaguicidas.pdf (3-01-2019)
- Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. E.A. Kerle, J.J. Jenkins, and P.A. Vogue. EM 8561-E • Reprinted April 2007. Oregon State University. Extension Services.