

Título: Aplicación de la Composición Isotópica del Carbono de Compuestos Orgánicos Volátiles en Acuíferos Contaminados por Disolventes Clorados.

Application of Carbon Isotopic Composition of Volatile Organic Compounds in Aquifers Polluted by Chlorinated Solvents

Autor: Jordi Palau Capdevila

Directores: Albert Soler Gil y Àngels Canals Sabater

Centro: Facultat de Geologia, Departament de Cristallografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Barcelona

Fecha de lectura: 10 Octubre de 2008

Tribunal: Damià Barceló (Presidente), Josep Mas (Secretario), Ramón Aravena, Daniel Hunkeler y Antoni Ginebreda

Calificación: Sobresaliente "Cum laude"

Aplicación de la Composición Isotópica del Carbono de Compuestos Orgánicos Volátiles en Acuíferos Contaminados por Disolventes Clorados

/ JORDI PALAU CAPDEVILA *

(*) Departament de Cristallografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona. Martí Franqués s/n, 08028 Barcelona.

INTRODUCCIÓN

En esta tesis se ha evaluado la aplicación de la composición isotópica del carbono en acuíferos contaminados con disolventes clorados, con el fin de obtener información sobre los procesos que controlan su concentración en el agua subterránea y determinar el alcance de la biodegradación. Una segunda aplicación ha sido utilizar la composición isotópica para relacionar los penachos con sus fuentes en aquellas zonas donde existen varios puntos de vertido.

Esta tesis se divide en tres capítulos, en el primero se hace una introducción a la problemática ambiental que supone la contaminación de acuíferos por disolventes clorados. En el segundo, de carácter metodológico, se han determinado las condiciones analíticas óptimas para la obtención de valores reproducibles de nueve compuestos orgánicos volátiles con el propósito de aplicar esta técnica a muestras procedentes de acuíferos contaminados. Y, en el tercero, con un enfoque mucho más práctico, se discuten los resultados del análisis isotópico del carbono de PCE, TCE, 1,2-cisDCE y CF realizados en muestras de agua procedentes de dos acuíferos contaminados por disolventes clorados.

En el primer capítulo se indican las peculiaridades de los emplazamientos contaminados por este tipo de compuestos así como las técnicas de remediación más

comunes, haciendo especial énfasis en la atenuación natural y la bioremediación. Para poder entender mejor en que se basan ambas técnicas se describe aquellos procesos que controlan de forma natural la concentración de disolventes clorados en el agua subterránea, dedicando especial atención a la biodegradación, dado que en determinadas condiciones es el proceso más importante en términos de reducción de masa de contaminante. En este sentido se indican también las condiciones hidrogeoquímicas más favorables para la existencia de biodegradación. En este capítulo se explica también la aplicación de la composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) de los compuestos clorados en emplazamientos contaminados. Esta puede usarse para determinar el origen de la contaminación y para relacionar penachos con fuentes, en emplazamientos con varios puntos de vertido, siempre que estas tengan distinta composición isotópica. Una segunda aplicación permite determinar el alcance de la biodegradación contribuyendo así a la evaluación de la atenuación natural del contaminante. Esta segunda aplicación puede realizarse en acuíferos donde el contaminante se degrada de forma natural o en casos de bioremediación.

METODOLOGÍA

En el segundo capítulo se presenta el método analítico puesto a punto en esta tesis para el análisis isotópico específico para cada compuesto (AIEC), en solucio-

nes acuosas de compuestos orgánicos volátiles, utilizando microfibras de extracción por adsorción en fase sólida (Palau et al., 2007). Los límites máximos de concentración permitidos para disolventes clorados en agua potable establecidos por las administraciones públicas son muy bajos, pe. 5 $\mu\text{g/L}$ para PCE y TCE (USEPA, 2003), dada su elevada toxicidad. El análisis isotópico de muestras con concentraciones de disolventes clorados próximas a estos límites requiere el uso de técnicas de análisis muy sensibles. Estas técnicas implican del uso de métodos de preconcentración como las microfibras de extracción en fase sólida (SPME) o el "Purge and Trap".

En la puesta a punto se han determinado las condiciones analíticas óptimas para obtener valores $\delta^{13}\text{C}$ reproducibles de PCE, TCE, 1,2-cisDCE, 1,1-DCE, CT, CF, DCM, MCB y tolueno, disueltos en agua a muy baja concentración ($\leq 250 \mu\text{g/L}$). Para simular muestras reales se prepararon diferentes mezclas disolviendo patrones internos de estos compuestos en agua ultra pura a distinta concentración. Los patrones internos de valor $\delta^{13}\text{C}$ conocido se obtuvieron mediante el análisis isotópico de cada uno de los compuestos en fase pura utilizando un analizador elemental acoplado a un espectrómetro de masas de relación isotópica (EA-IRMS).

Estudios previos (Hunkeler & Aravena, 2000 y Zwank et al., 2003) utilizando fibras SPME absorbentes y adsorbentes

palabras clave: Isótopos Estables, Carbono, COV, Disolventes Clorados.

key words: Stable Isotopos, Carbon, VOC, Chlorinated Solvents.

respectivamente emplearon el método de inmersión de la fibra (dSPME) en soluciones con sal para aumentar la sensibilidad. No obstante, con la fibra adsorbente 75 µm Carboxen®-PDMS (Supelco) utilizada en la puesta a punto se obtuvo una mayor sensibilidad, junto con una mejor reproducibilidad y precisión de la $\delta^{13}\text{C}$, sin adición de NaCl. La mayor sensibilidad se alcanzó con la fibra expuesta en el espacio de cabeza (hSPME) y agitación fuerte, obteniendo resultados reproducibles, con un patrón de nueve compuestos, desde 10 a 20 µm/L para los etenos clorados, desde 50 a 125 µm/L para los metanos clorados y desde 4 a 10 µm/L para los compuestos aromáticos. La precisión obtenida es < 0,5 ‰ excepto para los metanos clorados, para los cuales es ≤ 0,7 ‰. El tiempo de extracción empleado con ambos métodos, dSPME y hSPME, fue de 25 minutos. El método hSPME es más selectivo para los compuestos volátiles lo que representa una ventaja dado que limita la extracción de aquellos compuestos menos volátiles presentes en la muestra evitando interferencias analíticas.

Las curvas de calibración obtenidas a partir del análisis de patrones multicompuestos con hSPME han mostrado diferencias de linealidad significativas entre distintos compuestos, a su vez, aquellos que exhiben una menor linealidad, por ejemplo CT y CF, han mostrado también variaciones significativas de la cantidad extraída al cambiar su concentración relativa en el patrón. Esto se debe al hecho que la adsorción en la fibra es un proceso competitivo, en el que los lugares de adsorción son limitados (Górecki et al., 1999). Por tanto, aquellos compuestos con mayor afinidad a la fibra tendrán una mayor linealidad y eficiencia de extracción. De forma general, los resultados isotópicos de los compuestos con mayor linealidad presentan mayor precisión y exactitud respecto al valor del EA-IRMS. Así, los valores $\delta^{13}\text{C}$ de PCE, TCE y 1,1-DCE no han mostrado un fraccionamiento isotópico significativo en comparación con el valor de los respectivos compuestos en fase pura, sin embargo, los de 1,2-cisDCE, metanos clorados y compuestos aromáticos mostraron desviaciones significativas. No obstante, estas desviaciones son constantes, de acuerdo con la incertidumbre analítica, en los rangos de amplitud seleccionados, indicando que estos valores no son afectados por extracción competitiva y que podrían ser corregidos, si es necesario, utilizando patrones isotópicos.

CASOS ESTUDIADOS

En el tercer capítulo se ha estudiado dos

acuíferos de distinto tipo, de arenas y fracturado respectivamente, con el propósito de valorar el potencial del análisis isotópico del carbono de compuestos clorados en diferentes escenarios. En el primero se ha determinado la $\delta^{13}\text{C}$ del PCE y en el segundo de PCE, TCE, 1,2-cisDCE y CF. Este estudio demuestra que la composición isotópica del carbono puede ser utilizada para diferenciar distintos penachos y para evaluar el rol de la biodegradación en la atenuación de PCE, TCE y 1,2-cisDCE en acuíferos fracturados de elevada complejidad.

Acuífero de Arenas

En el primer caso estudiado, el acuífero aluvial de la riera de Sant Pol, los valores $\delta^{13}\text{C}$ indican que la biodegradación del PCE no tiene lugar de forma significativa, por lo tanto, la concentración de PCE en el acuífero es controlada por procesos que no causan degradación del contaminante. La desviación estándar de la $\delta^{13}\text{C}$ de las muestras tomadas en septiembre de 2003 a lo largo del penacho de contaminación (0,54) demuestra que los procesos de transporte del agua subterránea no influyen sobre la composición isotópica del PCE validando así su utilidad para distinguir entre diferentes penachos contaminantes de acuerdo con la observaciones realizadas por Hunkeler et al., 2004.

Acuífero Fracturado

En el segundo caso estudiado, un acuífero fracturado cercano a la localidad de Odena, se instaló una red de puntos de muestreo multinivel con el objetivo de ampliar los resultados iniciales obtenidos a partir de pozos de riego. Este sistema ha permitido hacer una detallada caracterización de las condiciones hidrogeoquímicas del acuífero así como delimitar con mayor precisión los penachos y las fuentes de contaminación (fig. 1). Esta información ha sido básica para la correcta interpretación de los valores $\delta^{13}\text{C}$. La combinación del muestreo de alta resolución y los datos isotópicos ha facilitado el entendimiento de los procesos que controlan la concentración de contaminante a lo largo del sistema de flujo del agua subterránea, y, ha permitido distinguir dos penachos asociados a distintos puntos de vertido.

La $\delta^{13}\text{C}$ de PCE, TCE y 1,2-cisDCE ha mostrado un enriquecimiento significativo del isótopo pesado (^{13}C) en varias partes del acuífero asociado a biodegradación. Estos resultados, junto con las condiciones redox en los penachos, explican la distribución del producto de degradación 1,2-cisDCE en el acuífero y el rol de la bio-



fig 1. Sistema de toma de muestra multinivel

degradación en la atenuación natural de estos compuestos. El alcance de la biodegradación ha sido estimado en algunas partes del acuífero llegando a valores por encima del 40 % para el TCE, indicando que en esas zonas la biodegradación es uno de los principales procesos que controlan la concentración de estos compuestos en el acuífero. No obstante, el 1,2-cisDCE tiende a acumularse indicando que no es significativamente biodegradado. Esto puede deberse a la falta de microorganismos capaces de degradarlo como consecuencia de que las condiciones redox no son las adecuadas. Por tanto, la biodegradación de compuestos clorados, incluyendo al 1,2-cisDCE, puede ser incrementada añadiendo donadores de electrones, nutrientes y microorganismos específicos si fuese necesario.

REFERENCIAS

- Górecki, T., Yu, X. & Pawliszyn, J. (1999): Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres. *Analyst*, 124, 643-649.
- Hunkeler, D. & Aravena, R. (2000): Determination of compound – specific carbon isotope ratios of chlorinated methanes, ethanes, and ethenes in aqueous samples. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2839-2844.
- _, Chollet, N., Pittet, X., Aravena, R., Cherry, J.A. & Parker, B.L. (2004): Effect of source variability and transport processes on carbon isotope ratios of TCE and PCE in two sandy aquifers. *J. Contam. Hydrol.*, 74, 265-282.
- Palau, J., Soler, A., Teixidor, P. & Aravena, R. (2007): Compound-specific carbon isotope analysis of volatile organic compounds in water using solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A.*, 1163, 260-268.
- U. S. Environmental Protection Agency (2003): National Primary Drinking Water Standards. Office of Water (4606M). EPA 816-F-03-016.
- Zwank, L., Berg, M., Schmidt, T.C. & Haderlein, S.B. (2003): Compound-specific carbon isotope analysis of volatiles organic compounds in the low-microgram per liter range. *Anal. Chem.*, 75, 5575-5583.