

Los Isótopos de Carbono como Trazadores del Origen de Compuestos Eteno Clorados y su Utilización en el Control de la Atenuación.

J. Palau, À. Canals y A. Soler

**Grupo de Mineralogía Aplicada y Medio Ambiente
Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Dipòsits Minerals
Facultat de Geologia. Universidad de Barcelona
C/Martí i Franqués s/n, 08028 Barcelona**

Introducción

Como consecuencia del uso industrial, agrícola y/o urbano del agua se produce la contaminación de la misma por la presencia de diversas sustancias, entre las que hay que señalar los compuestos organoclorados (Bedient et al., 1994). Estos disolventes industriales son utilizados en multitud de aplicaciones, tales como la electrónica, en síntesis orgánica, en la industria de la impresión, como desengrasante o en industrias de lavado en seco, ... lo que produce que actualmente se encuentren entre los contaminantes más comúnmente presentes en las aguas subterráneas. Entre ellos, los etenos clorados (PCE, TCE, DCE,...), considerados como DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid) se hallan entre los más complejos a tratar debido, entre otras causas, a: 1) su immiscibilidad con el agua, 2) su elevada densidad 3) su baja viscosidad, y 4) su alta solubilidad referida al límite aceptable para agua de boca, dada su toxicidad (Tabla I). Todo ello, junto a su elevada persistencia en el medio, les confiere un elevado potencial para contaminar grandes volúmenes de agua subterránea, generando un riesgo importante para la salud pública y el medioambiente. La legislación actual acepta concentraciones inferiores a 40 ppb de PCE (OMS, 2003) para agua de boca.

La atenuación natural de los etenos clorados conlleva una variedad de procesos físicos, químicos o biológicos que, bajo condiciones favorables, actúan reduciendo la masa, toxicidad, movilidad y concentración de contaminantes en el suelo o agua subterránea (Chapelle y Bradley, 1999). Estos procesos incluyen la biodegradación, dilución, evaporación o sorción, pero solo el primero de ellos produce la transformación y/o degradación de los contaminantes, los demás los transfieren de un medio a otro. Así la biodegradación es considerada como el proceso de atenuación natural más importante, a medio o largo plazo, en términos de eliminación de masa. La bioremediación permite la transformación de PCE y TCE a productos no nocivos, tales como el etileno o el CO₂. Se trata de un proceso que, aunque se puede dar de forma natural, es a menudo difícil de estimar basándose únicamente en los cambios de concentraciones, ya que estos cambios también pueden deberse a alguno de los procesos físicos y químicos abióticos anteriormente mencionados.

Debemos añadir a lo anteriormente expuesto que las remediaciones inducidas tienen un alto coste económico derivado de su tratamiento. La descontaminación de los más de 300.000 puntos localizados en el Oeste de Europa se estima en varios billones de euros (CORONA EU-project). Por todo ello valorar la capacidad de atenuación natural (NAC) por bioremediación de un acuífero contaminado es clave para poder gestionar correctamente su futuro.

Actualmente, con la utilización de los métodos clásicos de hidroquímica, no es posible conocer con precisión la responsabilidad sobre algunas contaminaciones por compuestos organoclorados así como tampoco es fácil hacer un seguimiento de la remediación, ya sea natural o inducida, de los puntos contaminados. Es por ello que en los últimos años se han propuesto métodos geoquímicos complementarios para el control de las diferentes fuentes de contaminación que también permiten valorar y hacer un seguimiento de los procesos de remediación que los afectan. Se trata de métodos isotópicos que incluyen tanto la composición isotópica del cloro como del carbono en cada uno de los compuestos (Dempster et al., 1997; Beneteau et al., 1999; Huang et al., 1999; Hunkeler, D., et al. 1999; Slater et al., 2000, 2001); el primero sirve sobretodo para determinar el origen, mientras que el segundo permite a la vez controlar los procesos que los afectan.

Tabla I. Características de algunos complejos organoclorados

Compuesto	Fórmula	Densidad (g/cm ³)	Solubilidad (ppm)	Presión de vapor (mm Hg)
Tetracloroetileno Percloroetileno (PCE)	C2-Cl4	1,63	200	18,5
Tricloroetileno (TCE)	C2-H-Cl3	1,46	1100	69
Cis-Dicloroetileno (c-DCE)	C2-H2-Cl2	1,28	3500	200
Trans-Dicloroetileno(t-DCE)	C2-H2-Cl2	1,26	600	200
Cloroetileno Cloruro de Vinilo (VC)	C2-H3-Cl	0,91	2700	2980

Caracterización isotópica $\delta^{37}\text{Cl}$ y $\delta^{13}\text{C}$ para productos puros.

La composición isotópica del cloro y del carbono en los disolventes clorados, al igual como ocurre con la composición isotópica del azufre o del carbono en las moléculas de sulfato y carbonato disueltas en el agua, puede ser utilizada como indicador de la fuente contaminante. Esto es así siempre y cuando no se produzca la rotura de la molécula o mezcla con moléculas de composiciones diferentes. La razón de ello es por que la diferencia máxima de masa que existe entre dos moléculas de PCE con composiciones isotópicas extremas es del 5,7%, pero esta diferencia ocurre con una probabilidad muy baja, dada la abundancia isotópica del carbono y del cloro (98,89 y 1.11 para el ^{12}C y ^{13}C respectivamente, y 75,77 y 24,23 para el ^{35}Cl y ^{37}Cl respectivamente); la diferencia más corriente no supera el 1,2%.

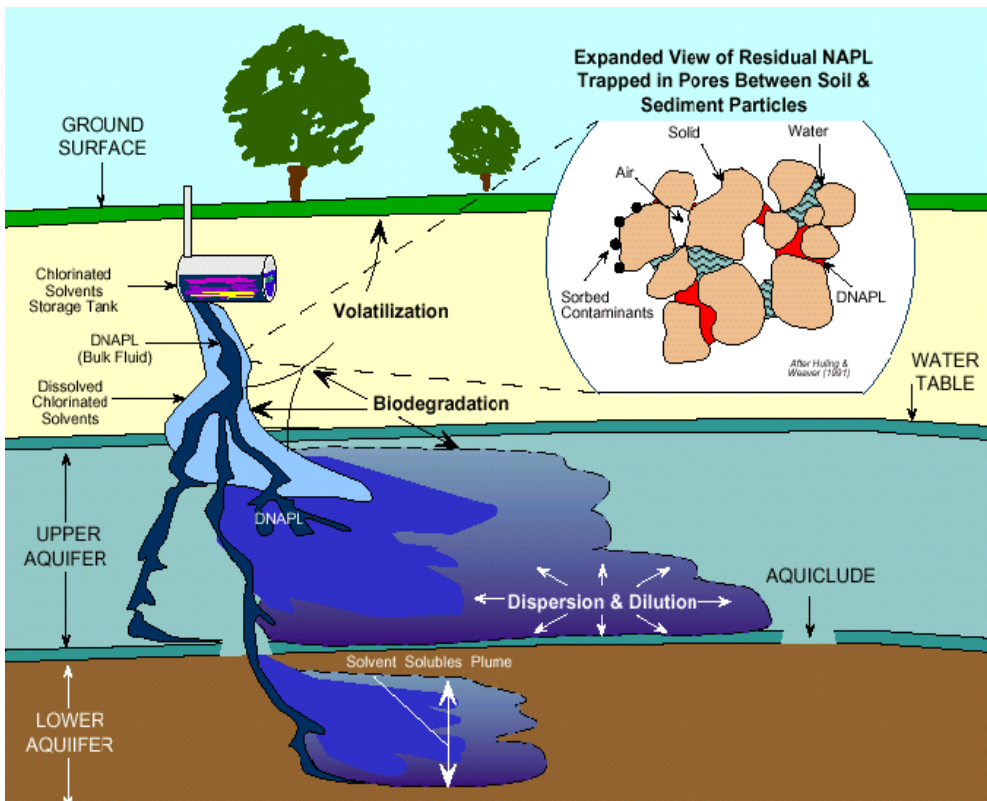


Figura 1. Procesos que afectan a los etenos clorados en la zona no saturada y en la zona saturada de Pope y Jones (1999).

Debido a la variabilidad en la composición isotópica de las fuentes de Cl y C y al complejo grupo de reacciones implicadas en el proceso de producción, la composición isotópica de cualquier producto (PCE, TCE...) puede ser muy variable. Los trabajos de Beneteau et al. (1999) para la caracterización isotópica de diversos fabricantes de PCE y TCE, en producciones de años diferentes, indican que, para la mayoría de los casos, existe un valor característico de $\delta^{37}\text{Cl}$ para cada productor y este es muy similar entre los diferentes años de producción. Sin embargo los valores de $\delta^{13}\text{C}$ para algunos compuestos organoclorados no permanecen constantes para los diferentes tiempos de producción. Así los valores $\delta^{37}\text{Cl}$ son bastante menos susceptibles a la variación causada por los procesos de producción y / o al cambio de los compuestos de origen que los valores de $\delta^{13}\text{C}$.

Cuando la composición isotópica de un compuesto particular se comporta de forma conservativa, los análisis isotópicos específicos de cada compuesto (CSIA) pueden diferenciar diferentes fuentes de contaminación.

Caracterización isotópica de los procesos de remediación: el uso de la $\delta^{13}\text{C}$.

Como ya se ha indicado anteriormente la atenuación de la contaminación producida por los compuestos organoclorados se debe a una variedad de procesos físicos, químicos o biológicos tales como, dispersión, dilución, sorción, volatilización, biodegradación... (Fig. 1), de todos ellos parece ser que solo este último, la biodegradación, produce cambios isotópicos.

De hecho los procesos de transporte como la advección, dispersión y difusión, no parecen producir efectos de fraccionamiento isotópico significativos en el campo, incluso en hidrocarburos de bajo peso molecular como el metano (CH_4). Slater et al., (2000) en experimentos de volatilización y disolución de TCE, han encontrado variaciones isotópicas de la $\delta^{13}\text{C}$ casi siempre por debajo de la precisión analítica (0.5 ‰). De forma similar, los mismos autores muestran que tampoco se produce un fraccionamiento isotópico significativo asociado a procesos de sorción bajo condiciones de equilibrio. La biodegradación de los etenos clorados es compleja puesto que estos compuestos están sujetos a procesos de biodegradación reductores y oxidantes. Normalmente, los compuestos orgánicos representan un dador potencial de electrones hecho que favorece el metabolismo microbiano, sin embargo, los compuestos halogenados pueden actuar como aceptores de electrones. Así los etenos altamente clorados generalmente no están sujetos a procesos de biodegradación oxidativos y para que se produzca su deshalogenación por oxidación, es necesaria la presencia de fuertes oxidantes en el medio tales como, permanganato potásico, reactivos Fenton, ozono... No ocurre lo mismo con el DCE o VC que en condiciones oxidantes pueden transformarse a CO_2 . En condiciones de metanogénesis o reducción de sulfato si que se produce la deshalogenación por reducción del PCE y el TCE, y de forma menos eficiente, en condiciones de Fe (III) (Smatlak, et al., 1996). De hecho la deshalogenación por reducción es el reemplazamiento de un halógeno (Cl, Br, F, I) en una molécula orgánica por un átomo de hidrógeno. Una reducción vecinal se produce cuando dos halógenos son liberados mientras dos electrones son incorporados en el compuesto (Sims et al., 1991).

Los estudios de biodegradación llevados a cabo en el laboratorio por Hunkeler et al. (1999) reproduciendo las condiciones de un acuífero natural contaminado por PCE permiten obtener un conjunto de conclusiones de alto interés para posteriores aplicaciones en zonas contaminadas. Así una cantidad importante de PCE es sorbido inicialmente por el material del acuífero, puesto que las concentraciones con las que se inició el experimento fueron de $17\mu\text{mol}$, y las medidas el segundo día no superan los $8\mu\text{mol}$ (Figura 2a), ello confirma que los sedimentos del acuífero contaminado pueden actuar reduciendo la concentración en las plumas de contaminación y retardando el movimiento del contaminante. Este material es desorbido totalmente durante el experimento, ya que el valor total, que coincide con el de eteno, se aproxima al inicial de $17\mu\text{mol}$ (Figura 2a), por lo que en condiciones naturales los productos sorbidos actuaran como una fuente de aporte continuo de compuestos clorados para el agua subterránea. No parece que produzca

un fraccionamiento isotópico significativo durante la sorción del PCE por los sedimentos del acuífero, dado que en el experimento, la $\delta^{13}\text{C}$ del PCE a día 1 (-26,8 ‰) es próxima a la $\delta^{13}\text{C}$ del PCE añadido (-27,3 ‰) (Fig. 2b). Además el valor de la $\delta^{13}\text{C}$ total durante y después de la desorción (Figura 2b), calculado a partir del balance de masa que tiene en cuenta las fracciones molares de cada componente y de su composición isotópica, coincide con el valor inicial, por lo que se deduce que la desorción tampoco lleva acompañada fraccionamiento isotópico.

Al final del experimento se ha producido la deshalogenación total dado que la masa de eteno final coincide con la masa de PCE inicial (Fig. 2a). En algunos momentos el valor calculado para la $\delta^{13}\text{C}$ total aumenta alrededor de un 3 ‰ alcanzando de nuevo el valor inicial hacia el final del experimento (Fig. 2b), este incremento puede deberse a la producción transitoria de pequeñas fracciones de tDCE empobrecido en ^{13}C que no fueron analizadas isotópicamente porque las cantidades detectadas fueron inferiores 0,5 μmol de tDCE. La $\delta^{13}\text{C}$ de cada producto de deshalogenación es siempre más negativa que la $\delta^{13}\text{C}$ del correspondiente precursor, de acuerdo con el fraccionamiento isotópico, esto parece ser menor entre los dos primeros pasos de deshalogenación (PCE a TCE y TCE a cDCE) que entre los dos últimos (cDCE a VC y VC a Eteno) (Fig. 2b). Los autores señalan que el fraccionamiento isotópico durante el primer paso de deshalogenación puede haber sido ligeramente superior al representado debido a que la $\delta^{13}\text{C}$ del PCE puede haber sido afectada por la desorción del PCE sorbido con el valor de la $\delta^{13}\text{C}$ inicial. Este estudio refleja que los análisis isotópicos específicos de cada compuesto pueden servir como una herramienta sensible para evaluar el destino de los etenos clorados en acuíferos y para verificar si las observaciones basadas en medidas de concentración son imputables a la degradación de los compuestos o a otros procesos que ocurren en los acuíferos. En el experimento de Hunkeler, et al. (1999) se utilizó un cultivo con metanol como dador de electrones. Trabajos experimentales posteriores de Slater et al., (2001) ponen de manifiesto la influencia de ambas variables, cultivo microbiano y dador de electrones, en el fraccionamiento isotópico. La Tabla II contiene los valores de enriquecimiento isotópico (ϵ) obtenidos en dichos experimentos.

Tabla II. Valores de enriquecimiento isotópico obtenidos para diferentes compuestos, consorcios y dadores de electrones. ^a Intervalos de confianza del 95%. (Slater et al., 2001).

Compuesto	Consortio	Dador de e ⁻	ϵ	95% IC ^a
PCE	KB-1	Metanol	-5.5	±0.8
TCE	KB-1	Metanol	-13.8	±0.7
cDCE	KB-1	Metanol	-20.4	±1.2
VC	KB-1	Metanol	-22.4	±1.8
PCE	TP	Ácido butírico	-5.2	±0.3
PCE	TP	Etanol	-2.7	±0.9

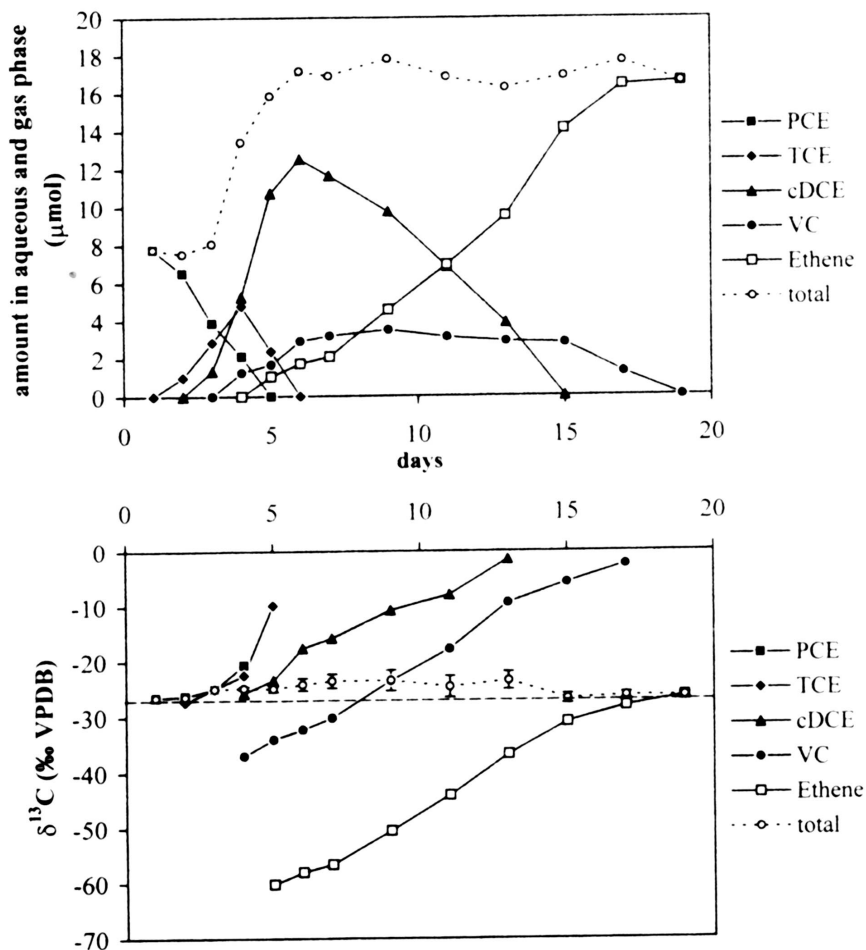


Figura 2. Cantidad de cada compuesto de eteno clorado en fase acuosa y gaseosa. Composición isotópica del carbono del PCE añadido (línea discontinua), de cada componente, y la total. La incertidumbre para cada compuesto no es mayor que el tamaño de los símbolos (Hunkeler, et al. 1999).

Conclusiones

La buena correspondencia del modelo isotópico para el ¹³C entre el laboratorio y las observaciones de campo, permiten deducir que los valores obtenidos en el laboratorio pueden ser utilizados para la interpretación de las concentraciones medidas en emplazamientos contaminados.

Finalmente como conclusión diremos que, en los estudios de acuíferos contaminados por etenos clorados, la composición isotópica específica de cada

compuesto, deberá permitir no solo caracterizar la fuente del contaminante sino también evaluar la atenuación natural o inducida que se produce.

Bibliografía

- Bedient , P.B., Rifai, H. S. y Newell, C. J. (1994) Ground Water Contamination. Transport and Remediation, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Beneteau, K. M., Aravena, R. y Frappe, S.K. (1999) Isotopic characterization of chlorinate solvents- laboratory and field results., *Organic Geochem.*, 30, 739-753.
- Chapelle, F. H. y Bradley, P. M. (1999) Selecting remediation goals by assessing the natural attenuation capacity of ground-water systems.
- CORONA Project Confidence in forecasting of Natural Attenuation as a risk-based groundwater remediation strategy.
- Dempster, H., Sherwood Lollar, B. y Feenstra, S. (1997) Tracing organic contaminants in groundwater - A new methodology using Compound Specific Isotope Analysis. *Environ. Sci. and Technol.* 31, 3193-3197.
- Huang, L., Sturchio, N.C., Abrajano, T. Jr., Heraty, L.J. y Holt, B.D. (1999) Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation., *Organic Geochem.*, 30, 777-785.
- Hunkeler, D., Aravena, R. y Butler, B.J. (1999) Monitoring microbial dechlorination of Tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: microcosm and field studies., *Environmental Science and Technology*, 33, 2733 - 2738
- OMS, 2003 On-line edition of the Guidelines for drinking water quality. Third edition http://www.who.int/water_sanitation_health/GDWQ/Updating/
- Pope, D.F. y Jones, J.N (1999) Monitored Natural Attenuation of Chlorinated Solvents., US EPA Remedial Technology Fact Sheet., EPA/600/F-98/022. 3pp.
- Sims, J.L., Suflita, J.M. y Russell, H.H. (1991) Reductive dehalogenation of organic contaminants in soils and groundwater., US EPA 540/4-90/054. 12pp.
- Slater, G.F., Ahad, J.M.E., Sherwood Lollar, B., Allen-King, R. y Sleep, B. (2000) Carbon isotope effects resulting from equilibrium sorption of dissolved VOCs., *Ana. Chem.*, 72, 5669-5672.
- Slater G.F., E.A. Edwards, Sleep, B. y Sherwood Lollar B. (2001) Variability in carbon isotopic fractionation during biodegradation of chlorinated ethenes: Implications for field applications. *Environ. Sci and Technol.* Vol. 35:901-907.
- Smatlak, C. R. y Gosset, J. M. (1996) Comparative kinetics of hydrogen utilization for reductive dechlorination of tetrachloroethene and methanogenesis in an anaerobic enrichment culture, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2850-2858.

Referencia de este artículo:

Palau, J., Canals, A y Soler, A. (2004): Los Isótopos de Carbono como Trazadores del Origen de Compuestos Eteno Clorados y su Utilización en el Control de la Atenuación. En: L. Barbero y M.P. Mata (Eds.). *Geoquímica Isotópica Aplicada al Medioambiente*, Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía (ISSN: 1698-5478), 1, 63-69.