

COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES EN LA INTERFASE ENTRE LA ZONA SATURADA Y LA ZONA NO SATURADA (SUIR) DE UN ACUIFERO COSTERO

D. Ronen¹, E. R. Graber² y Y. Laor³

¹Research Department, Israel Hydrological Service, P.O.B. 20365, Tel Aviv 61203, Israel; and Ben-Gurion University of the Negev, The Jacob Blaustein Institute for Desert Research, Department of Environmental Hydrology & Microbiology, Sede Boker Campus 84990, Israel. danronen@bgumail.bgu.ac.il

²Institute of Soil, Water and Environmental Sciences, The Volcani Center, Agricultural Research Organization, P.O.B 6, Bet-Dagan, 50250, Israel. ergraber@volcani.agri.gov.il

³Institute of Soil, Water and Environmental Sciences, Newe-Ya'ar Research Center, Agricultural Research Organization, P.O.B 1021, Ramat Yishay, 30095, Israel. laor@volcani.agri.gov.i

RESUMEN. Tres perfiles de COVs fueron obtenidos durante un periodo de 13 meses usando un sistema pasivo multinivel (MLS) en un pozo de monitoreo localizado en la zona de Tel Aviv en un área contaminada por COVs perteneciente al arenoso y freático Acuífero Costero de Israel. Los perfiles presentados son singulares dado que presentan datos de la zona no saturada y la saturada a través del SUIR en un solo pozo de monitoreo con una resolución vertical sin precedente. En aguas subterráneas, en la proximidad al nivel freático, fue detectado tricloroetileno (TCE) en concentraciones (260,000 µg/L-agua) cercanas a su solubilidad en agua, y en la zona no saturada, encima del nivel freático, en concentraciones (124,000 µg/L-aire) cercanas a los valores de saturación de su presión de vapor. Otros contaminantes detectados también en altas concentraciones (de miles de µg/L) incluyen tetracloroetileno (PCE), *cis*-1,2-dicloroetileno (*cis*-1,2-DCE) y 1,1-dicloroetileno (1,1-DCE). En los tres perfiles, las concentraciones más altas de TCE y PCE se detectaron cerca del nivel freático, decreciendo al aumentar la distancia al mismo tanto en la zona saturada como en la zona no saturada. También se observaron variaciones temporales máximas entre perfiles en las concentraciones de TCE gaseoso (entre 44,000 y 124,000 µg/L-aire). Los gradientes de concentración para los dos isómeros de DCE son inversos a los observados para TCE y PCE, es decir, la concentración de estos componentes (*cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE) en aguas subterráneas aumenta al aumentar la distancia al nivel freático.

El muestreo pasivo por difusión permite obtener muestras verticales no mezcladas, y así, por ejemplo, se pueden observar diferencias de hasta 24,000 µg TCE/L-aire en muestras consecutivas a una distancia vertical de solo 6 cm en la zona no saturada. Los detalles verticales obtenidos con el MLS (distancia entre muestras de 6 cm para células de 150 mL) son únicos en comparación con otros sistemas de muestreo. El detalle vertical es de primordial importancia en zonas de interfase, como la existente entre la zona no saturada y la saturada (SUIR), en donde el contenido de agua está sujeto a significativas variaciones espacio-temporales. Los datos obtenidos por este sistema de muestreo en el SUIR permiten determinar si la dirección

de flujo de los COVs es hacia la zona no saturada o la saturada.

ABSTRACT. Three VOC field profiles were obtained over a period of 13 months with a passive multilayer sampler (MLS) from a monitoring well located in the VOC-contaminated sandy phreatic Coastal Plain aquifer of Israel in the Tel Aviv area. The profiles presented here are unique in that they span both the saturated and unsaturated zones, through the saturated-unsaturated interfase region (SUIR), and represent VOC concentrations from a single borehole in unprecedented vertical detail. In groundwater just below the water table, the major contaminant, trichloroethylene (TCE), was present in concentrations (260,000 µg/L-water) approaching its aqueous solubility, and in the unsaturated zone just above the water table, in concentrations (124,000 µg/L-air) close to its saturated vapor pressure. Other contaminants detected in high concentrations included tetrachloroethylene (PCE), *cis*-1,2-dichloroethylene (*cis*-1,2-DCE) and 1,1-dichloroethylene (1,1-DCE), all at levels as high as several thousands of µg/L. In the three profiles, TCE and PCE concentrations were greatest at the water table, and decreased with increasing distance from the water table both into the saturated and unsaturated zones. Temporal variations in maximal TCE vapor concentrations ranging from 44,000 to 124,000 µg/L-air were also observed between profiles. Concentration trends for the two DCE isomers are opposite to the trends for TCE and PCE; i.e., these compounds (*cis*-1,2-DCE and 1,1-DCE) increase in concentration in groundwater with increasing distance from the water table.

The passive diffusion sampling characteristic of the MLS makes it possible to obtain unmixed vertical samples such that, for example, differences as great as 24,000 µg TCE/L-air can be measured in consecutive samples located only 6 cm apart in the unsaturated zone. The vertical detail is unique compared to other field sampling methods. Vertical detail is of utmost importance in interphase regions, such as the saturated unsaturated interphase region (SUIR), where water content in both the unsaturated and saturated zones varies significantly with depth, time and space. The data obtained by this sampling method in the SUIR allows one

to determine if the fluxes of VOCs are towards the saturated or unsaturated zones.

1. Introducción

En la zona no saturada de un acuífero, los compuestos orgánicos volátiles (COVs), como por ejemplo tricloroetileno, tetracloroetileno o benceno, pueden ser transportados como fase gaseosa, por difusión y advección por diferencia de densidad, creando amplios penachos de contaminación (Marrin y Thompson, 1987; ; Schwille, 1988; Mendoza *et al.*, 1990; Poulsen y Kueper, 1992; McCarthy y Johnson, 1993; Amali *et al.*, 1996; Conant *et al.*, 1996). Dado que el transporte de gases es independiente de la velocidad y dirección de flujo de las aguas subterráneas, el frente de contaminación de gases de COVs puede anticipar el frente de contaminación de COVs en aguas subterráneas, creando así focos de contaminación secundaria en la zona no saturada (Conant *et al.*, 1996; Graber *et al.*, 2002). Para estimar correctamente los flujos de estos gases y comprender los mecanismos de transporte de los mismos a través de la zona no saturada (e.g., Conant *et al.*, 1996), y a través de la interfase entre la zona saturada y la zona no saturada (SUIR; McCarthy y Johnson, 1993; Jellali *et al.*, 2003), es necesario estudiar los cambios temporales en las concentraciones de COVs a través de perfiles verticales en el SUIR.

El SUIR es una importante interfase entre la zona no saturada y la saturada, a través de la cual debe pasar todo contaminante proveniente de la superficie en su desplazamiento hacia las aguas subterráneas. Es una interfase muy heterogénea y sujeta a cambios temporales tanto en la composición de su fase líquida o gaseosa, como en su actividad bacteriana (Ronen *et al.*, 1997, 2000; Affek *et al.*, 1998). Ronen *et al.* (2000) demostraron que el espesor promedio del SUIR en el arenoso y freático Acuífero Costero de Israel era de 3 m, y calcularon que el tiempo de residencia del agua de recarga en esta zona podría exceder los 5 años. Estos autores definieron el SUIR como la región compuesta por la yuxtaposición vertical de dos zonas: (a) la zona capilar, con un contenido de agua (θ) bajo presión negativa ($p < 0$) y que tiene como límite inferior el plano imaginario donde $p = 0$ (el "nivel freático") y como límite superior la altura mínima sobre este plano en donde θ es igual al contenido de agua residual; y (b) la zona debajo del nivel freático comprendida entre el plano imaginario donde la saturación es 100% y $p > 0$, y el plano en donde $p = 0$ (Ronen *et al.*, 2000).

Los métodos existentes de muestreo de campo, activos y pasivos (e.g., Pankow *et al.*, 1984; Connant *et al.*, 1996; Hers *et al.*, 2000; Jellali *et al.*, 2003), no son lo suficientemente adecuados para explorar la dinámica de los COVs en el SUIR, ya que en esta zona el contenido de agua es extremadamente variable en función de la profundidad. Por esta razón, la distancia vertical entre las muestras debe ser del orden de centímetros. En el presente

trabajo, se sugiere que esta variabilidad a pequeña escala, puede ser explorada usando un sistema pasivo multinivel (MLS). La efectividad de este tipo de muestreo, para tricloroetileno, fue demostrada en un trabajo de laboratorio por Laor *et al.* 2003. En la presente comunicación, se presentan resultados de la aplicación de campo del MLS demostrando variaciones temporales de perfiles detallados de concentraciones en la fase gaseosa y líquida de tricloroetileno (TCE), tetracloroetileno (PCE), *cis*-1,2-dicloroetileno (*cis*-1,2-DCE) y 1,1-dicloroetileno (1,1-DCE). Estas variaciones fueron observadas en el SUIR de un acuífero arenoso profundo (nivel freático a ~ 18 m) contaminado por COVs.

2. Material y métodos

2.1. Pozo de monitoreo

Los perfiles de COVs fueron obtenidos en un pozo de monitoreo (Fig. 1) en Tel Aviv en el Acuífero Costero de Israel. Las aguas subterráneas en esta zona (~ 200 km²) están intensamente contaminadas por COVs (Graber *et al.*, 2002), con altas concentraciones en pozos de producción de hasta 650 µg/L TCE, 92 µg/L PCE, 35 µg/L *cis*-1,2-DCE y 56 µg/L 1,1-DCE. El espesor promedio de la zona no saturada del Acuífero Costero de Israel es de 30 m, con un espesor máximo del acuífero de aproximadamente 180 m. El pozo de monitoreo está situado en una antigua área industrial, sobre una zona muy contaminada del acuífero. El pozo fue perforado con una espiral sin agregar fluidos de perforación, con el propósito de estudiar la zona cercana al nivel freático y las aguas subterráneas de poca profundidad. Un filtro continuo de PVC (diámetro interno = 10 cm) fue instalado desde una profundidad de 13 m por debajo del nivel de las aguas subterráneas hasta 3 m por encima de ellas.

2.2. Sistema pasivo multinivel (MLS)

Los perfiles se obtuvieron usando un sistema pasivo multinivel (MLS), que ha sido descrito en detalle por Ronen *et al.* (1987) y Laor *et al.* (2003). Brevemente, el MLS está compuesto por una sucesión de células de diálisis de acero inoxidable (volumen 150 mL; Fig. 1); Cada célula está aislada de la adyacente por un disco impermeable y la distancia entre células es de 6 cm. Para obtener un perfil de aguas subterráneas o gases en la zona no saturada las células se llenan de agua destilada y se cierran en ambos extremos mediante membranas permeables (p.e., Versapor, Gelman Sciences). El MLS se introduce en el pozo de observación, y tras un periodo de tiempo que puede variar entre días, semanas o meses, se extrae y se determina la composición química de las aguas en cada célula. Las células de diálisis se equilibran con COVs disueltos en agua en aproximadamente 6 días (para Benceno, Tolueno y Xileno; Kaplan *et al.*, 2003) y con gases de COVs aproximadamente entre 48 y 72 horas

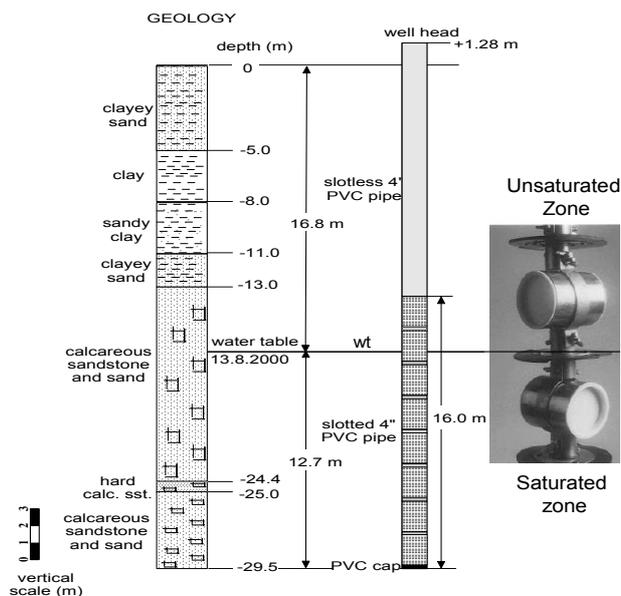


Fig. 1. Representación esquemática del pozo de monitoreo y perfil sedimentario. La foto muestra dos células del sistema pasivo multinivel (MLS) empleado en este estudio; wt – nivel freático.

(para TCE y Naftaleno, respectivamente; Laor *et al.*, 2003). Después de alcanzado el equilibrio, las concentraciones en las células situadas en la zona saturada reflejan la concentración en las aguas subterráneas adyacentes a las células, mientras que para la zona no saturada, las concentraciones medidas en las células son empleadas para calcular las concentraciones de COVs en la fase gaseosa de acuerdo con la ley de Henry. Los valores de COVs en la fase gaseosa fueron calculados usando las siguientes constantes adimensionales de Henry (K_H) para 20 °C: TCE = 0.40 (promedio de los valores reportados por Munz y Roberts, 1987, Culver *et al.*, 1991 y Schwarzenbach *et al.*, 1993); PCE = 0.533, *cis*-1,2-DCE = 0.140, y 1,1-DCE = 0.975 (Staudinger y Roberts, 2001). La temperatura de las aguas subterráneas en el acuífero costero son relativamente constantes (aproximadamente 22°C; Ronen *et al.*, 1988), por lo que no fue necesario corregir los valores de K_H .

2.3. Instalación y recuperación del MLS

Tres perfiles fueron obtenidos en el curso de este estudio. En el primer perfil (llamado MLS-1), se instalaron cinco secciones del MLS en el pozo para obtener un intervalo de muestreo de aproximadamente 11 m en la zona saturada y 1 m en la zona no saturada. Cada sección, compuesta por una sucesión de células, fue conectada a la siguiente con un cable. En el segundo perfil (MLS-2), todas las células fueron instaladas formando una sola sección continua de 4.6 m. En el tercer perfil (MLS-3), cuatro secciones del MLS fueron conectadas con un cable de acero inoxidable obteniendo un intervalo de muestreo de 5 m. En todos los perfiles, el MLS fue introducido en el pozo con pesas

recubiertas de PVC conectadas al extremo inferior del aparato.

Inmediatamente después de extraer el MLS del pozo cada célula fue cerrada con tapas de PVC. Subsecuentemente, se tomaron dos muestras de cada célula vertiendo el agua en viales de COV de 40 mL. Las muestras se tomaron en forma aleatoria para evitar la influencia de posibles errores sistemáticos en la forma de los perfiles. La conductividad eléctrica (CE) fue medida en el agua restante de cada célula. Las muestras para análisis de COVs fueron preservadas a una temperatura entre 2 a 8°C y enviadas inmediatamente al laboratorio. Las muestras llegaron al laboratorio en 4 días en buenas condiciones (4°C) y fueron analizadas en menos de una semana después de su llegada.

Los tres perfiles fueron obtenidos durante un periodo de 13 meses, durante el cual el nivel del agua subterránea bajo 0.9 m. MLS-1, 2 y 3 estuvieron dentro del pozo de monitoreo por un periodo de 122 días, 82 días y 40 días, respectivamente. Los días de extracción del MLS fueron el 11 de Noviembre del 2000 (MLS-1; Fig. 2), 27 de Febrero del 2001 (MLS-2) y 24 de Diciembre del 2001 (MLS-3). Como la metodología de muestreo se basa en el equilibrio dinámico y no en acumulación, las concentraciones de COVs medidas representan concentraciones ambientales reinantes varios días antes de la extracción y no concentraciones promedio del tiempo total de permanencia del MLS en el acuífero. El tiempo transcurrido entre la extracción del MLS-1 y el MLS-2 fue de 86 días, y entre el MLS-2 y el MLS-3 de 300 días. La posición exacta del nivel freático con respecto a cada uno de los perfiles se evidencia por la CE del agua de cada célula. Por ejemplo, en MLS-1 sobre el nivel freático $EC \leq 0.125$ mS/cm, mientras que bajo el nivel freático $EC \geq 1.34$ mS/cm.

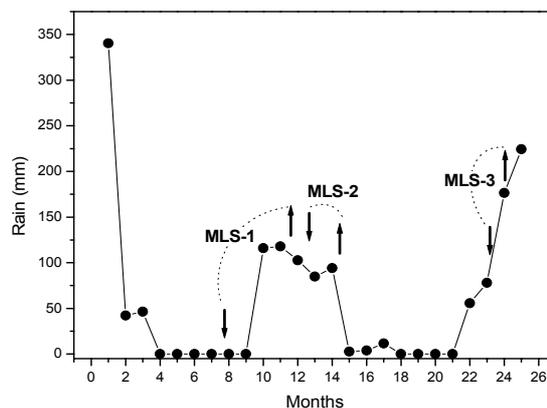


Fig. 2. Precipitación mensual antes y durante el periodo de estudio. Flechas señalando hacia abajo y arriba indican respectivamente la introducción y extracción del sistema pasivo multinivel (MLS). La línea de puntos denota el periodo durante el cual el MLS estuvo emplazado en el pozo de monitoreo.

2.4. Métodos analíticos

Los COVs fueron extraídos de las muestras de agua mediante "purge and trap" automatizado y analizados por

GC/MS según el método del la EPA SW-846, No. 8260. Debido a las altas concentraciones de TCE, fue necesario diluir las muestras hasta 1:5000 antes del análisis, lo que redujo en forma significativa la sensibilidad analítica para otros COVs. Como resultado, en algunas ocasiones se registraron altos umbrales de detección (UD; tan altos como 2,000 $\mu\text{g/L}$ en varios casos). La recuperación de "spikes" fue de acuerdo con los requerimientos del método empleado. La CE fue medida en el campo (Horiba, Twin Cond. B-173) con una reproducibilidad de instrumento de $\pm 1\%$.

3. Resultados y discusión

Las concentraciones de TCE en MLS-1 fueron muy altas, entre 260,000 $\mu\text{g/L}$ en el nivel freático, a 20,000 $\mu\text{g/L}$ a una profundidad de 11 m por debajo del nivel freático (Fig. 3a). Encima de este, los gases de TCE equilibrados con el agua destilada dentro de las células de diálisis dieron como resultado una concentración aun mayor (en el agua de las células) de 310,000 $\mu\text{g/L}$, lo que corresponde a 124,000 $\mu\text{g/L}$ -aire. La concentración de TCE decrece al aumentar la distancia respecto al nivel freático tanto en la zona saturada como en la zona no saturada. En la figura 3 (b y c) se muestran los perfiles de *cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE. En la mayoría de los casos las concentraciones fueran cercanas al UD o por debajo de este valor. No obstante esta dificultad, se ve claramente que los dos componentes se encuentran en la zona no saturada y en la zona saturada en concentraciones significantes. En aguas subterráneas las concentraciones de *cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE son de hasta 3,100 $\mu\text{g/L}$ y 2,800 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Se detecto PCE en dos muestras en la zona no saturada y en una muestra cerca del nivel freático (3,000 $\mu\text{g/L}$, no se representa). No obstante, en la mayoría de las muestras la concentración de PCE fue menor que el UD, probablemente debido a dificultades analíticas.

Los perfiles de COVs del MLS-2, 86 días después del MLS-1, se muestran en la figura 4a. Las concentraciones de TCE continúan siendo altas, hasta 88,000 $\mu\text{g/L}$ cerca del nivel freático y 48,000 $\mu\text{g/L}$ -aire a 78 cm sobre el nivel freático. Por debajo del nivel freático se observa un descenso pronunciado en la concentración de TCE de $> 88,000 \mu\text{g/L}$ a 40,000 $\mu\text{g/L}$ en una distancia vertical de solo 1 m. El perfil de PCE en la zona no saturada y en la zona saturada es similar al de TCE (Fig. 4b) aunque las concentraciones de PCE son menores ~ 2 ordenes de magnitud. Por contra, los perfiles de *cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE en MLS-2 (Fig. 4 c, d) en la zona saturada contrastan con los perfiles de PCE y TCE (Fig. 4a, b). Las concentraciones de *cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE aumentan de aproximadamente 250 $\mu\text{g/L}$ cerca del nivel freático hasta mas de 700 $\mu\text{g/L}$ a una profundidad de 1.5 m por debajo del nivel freático. En la zona no saturada se detecto *cis*-1,2-DCE en solo 3 de 6 células analizadas y 1,1-DCE solo en una (presumiblemente debido a UD's poco adecuados).

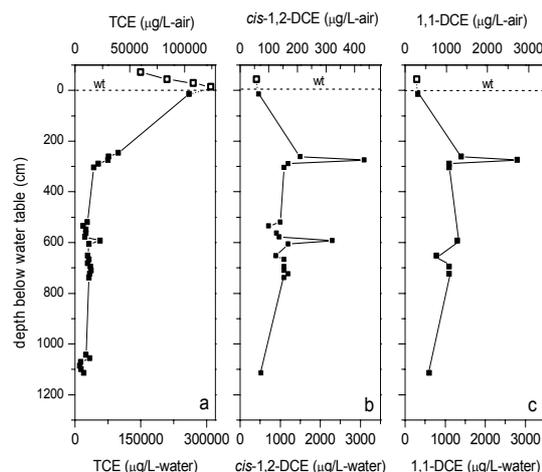


Fig. 3. Perfiles de COVs en MLS-1. (a) tricloroetileno (TCE); (b) *cis*-1,2-dicloroetileno (*cis*-1,2-DCE), y (c) 1,1-dicloroetileno (1,1-DCE). El eje x-inferior muestra la concentración de COVs en agua; el eje x-superior muestra la concentración de COVs en aire, calculada usando las constantes de Henry. Símbolos opacos denotan concentraciones en la zona saturada; símbolos transparentes denotan concentraciones en la zona no saturada; wt – nivel freático.

En MLS-3, que fue obtenido mas de un año después de MLS-1, se puede ver que todavía se mantienen tanto las altas concentraciones de COVs como las tendencias de los perfiles (Fig. 4). TCE en la zona no saturada varia de 76,000 $\mu\text{g/L}$ -aire cerca del nivel freático hasta 22,000 $\mu\text{g/L}$ aire a una altura de 4 m por encima de ese nivel (Fig. 4a). En la zona saturada las concentraciones de TCE decrecen pronunciadamente de 190,000 $\mu\text{g/L}$ hasta 47,000 $\mu\text{g/L}$ en 56 cm. El perfil de PCE es similar al de TCE con una diferencia de concentraciones de ~ 2 ordenes de magnitud (Fig. 4b). En la zona no saturada la concentración de PCE varia de 700 $\mu\text{g/L}$ -aire a una altura de 4 m por encima del nivel freático hasta 2,000 $\mu\text{g/L}$ -aire en la proximidad de esta. En la zona saturada PCE decrece de 3,500 a 500 $\mu\text{g/L}$ en una distancia vertical de 56 cm. *cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE no fueron detectados en la zona no saturada (Fig. 4c, d; presumiblemente por problemas analíticos) y en la zona saturada la concentración de los dos componentes es cercana a sus respectivos UD's.

No obstante a los problemas analíticos, se observan claramente las tendencias paralelas (PCE y TCE; *cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE) y divergentes (TCE and *cis*-1,2-DCE) de los diferentes COVs (Fig. 4). Estas tendencias en las concentraciones de los VOCs en el perfil MLS-2 se presentan en la figura 5.

Basándose en las observaciones de las concentraciones y variaciones temporales de VOCs a lo largo de 13 meses (Fig. 4) se hacen resaltar las siguientes observaciones:

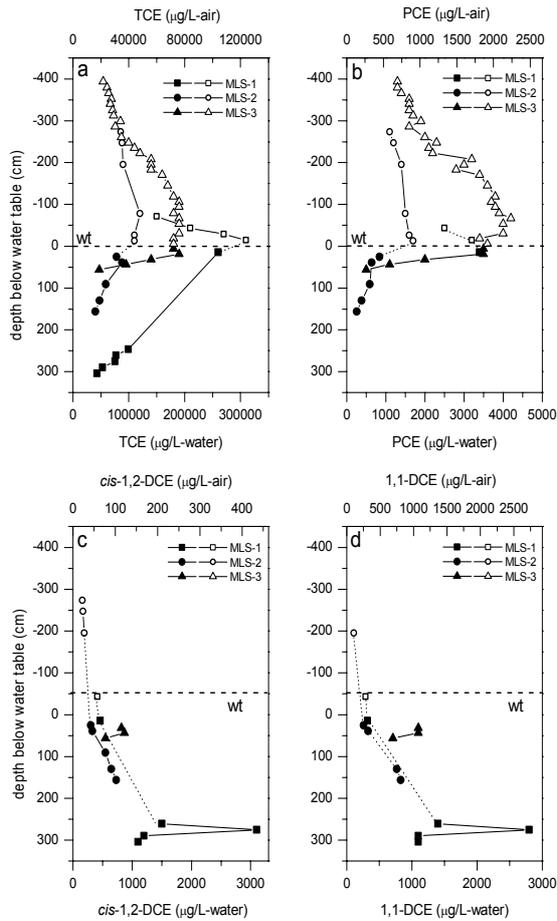


Fig. 4. Variaciones temporales de COVs. (a) tricloroetileno (TCE); (b) tetracloroetileno (PCE); (c) *cis*-1,2-dicloroetileno (*cis*-1,2-DCE), y (d) 1,1-dicloroetileno (1,1-DCE). El eje x-inferior muestra la concentración de COVs en agua; el eje x-superior muestra la concentración de COVs en aire, calculada usando las constantes de Henry. Símbolos opacos denotan concentraciones en la zona saturada; símbolos transparentes denotan concentraciones en la zona no saturada; wt – nivel freático.

(a) La concentración máxima de TCE detectada en aguas subterráneas es aproximadamente igual a un 20% de la solubilidad de TCE a 25°C en agua destilada (1,349 mg/L; Laor *et al.*, 2003) y la concentración máxima de gases de TCE detectados son aproximadamente un 30% del valor de un gas saturado de TCE (540 mg/L-aire; Laor *et al.*, 2003). En los tres perfiles las concentraciones máximas de COVs se detectan cerca del nivel freático y decrecen al aumentar la distancia tanto en la zona no saturada como en la zona saturada. Estas concentraciones y gradientes pueden sugerir la presencia de una fuente de contaminación en la cercanía del nivel freático (Rivett *et al.*, 1995; Pankow y Cherry, 1996). Alternativamente, los gradientes de TCE pueden ser el resultado de flujo advectivo de gas, por diferencia de densidad, generados por una fuente de contaminación localizada en la parte superior de la zona no saturada (Falta *et al.*, 1989 Conant *et al.*, 1996).

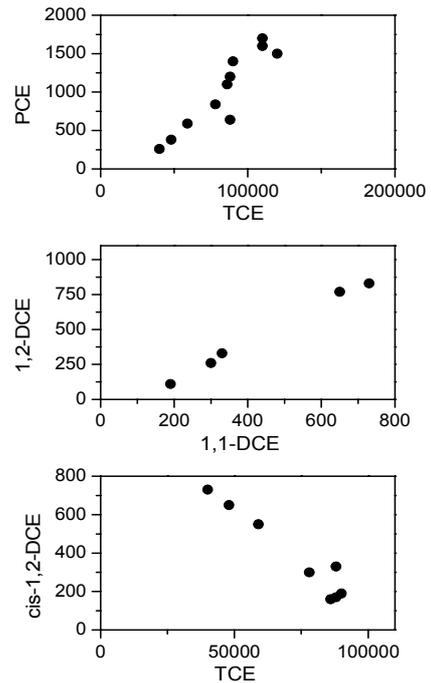


Fig. 5. Relación entre COVs en MLS-2. (a) TCE vs. PCE; (b) 1,1-DCE vs. *cis*-1,2-DCE; (c) TCE vs. *cis*-1,2-DCE.

(b) La máxima variación en las concentraciones de TCE entre los tres perfiles en el SUIR es de un factor tres. En la figura 2 se puede ver que la cantidad de lluvia (recarga del acuífero) no fue apreciable antes de extraer a MLS-1 (perfil en el que se detectaron las mas altas concentraciones de TCE, Fig. 4a), mientras que la cantidad de lluvia antes de extraer MLS-2 (con concentraciones de TCE mínimas) fue de 516 mm (datos por cortesía del Servicio Meteorológico de Israel). La precipitación antes de extraer el MLS-3 fue intermedia (310 mm) como también lo fueron las concentraciones de TCE. Aunque la recarga del Acuífero no ha sido estudiada en detalle en el SUIR de la zona de trabajo, es posible asumir que las variaciones en los perfiles de TCE estén en parte relacionadas al mecanismo de recarga (Imbrigiotta *et al.*, 1995; Smith *et al.*, 1996) y la cantidad variable de agua en el SUIR durante el proceso de drenaje (Ronen *et al.*, 2000).

(c) En las aguas subterráneas, en general, las concentraciones de *cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE (Fig. 4c, d) aumentan al aumentar la profundidad, contrastando con los perfiles observados para TCE y PCE (Fig. 4a, b). De acuerdo a estos perfiles se deduce que existe un flujo de *cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE hacia la fase gaseosa de la zona no saturada. Como *cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE pueden ser productos de biodegradación de TCE y PCE, estos perfiles pueden reflejar la transformación microbiana natural de PCE y TCE a compuestos menos clorados. No obstante, se debe señalar que no se tiene prueba directa de la existencia de este proceso en la zona de estudio. Es sabido que ambos

productos, *cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE, son formados por dehalogenación reductiva en condiciones anaeróbicas (Bradley, 2000; Ferguson y Pietari, 2000; Bourg *et al.*, 1992). El análisis de los parámetros de calidad de aguas en MLS-1 demostró la existencia de condiciones aeróbicas (oxígeno disuelto de 2 a 3 mg/L, NO₃⁻ y SO₄⁼ aproximadamente 100 mg/L) lo que no justifica la existencia de un mecanismo de dehalogenación reductiva. Mas aun, considerando que *cis*-1,2-DCE es el componente dominante de entre los tres isómeros de DCE (*cis*-1,2, *trans*-1,2 y 1,1-DCE; Vancheeswari *et al.*, 1999; Hunkeler *et al.*, 1999) que se forman por dehalogenación reductiva de TCE y PCE *in situ*, se esperaría obtener concentraciones mayores de *cis*-1,2-DCE que de 1,1-DCE, hecho que no se refleja en los datos obtenidos.

Es difícil identificar la fuente de *cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE (como producto original o producto de biodegradación) en la zona de trabajo debido a que la historia de compuestos químicos usados es incompleta. La zona de estudio puede estar afectada por otras industrias adyacentes. Penachos de contaminación de COVs en la zona no saturada y en la zona saturada provenientes de fuentes múltiples pueden complicar significativamente el análisis del sistema. Los informes de la fábrica existente en el pasado en la zona de trabajo no señalan el uso de ninguno de los dos compuestos (*cis*-1,2-DCE y 1,1-DCE). De acuerdo a datos presentados por Schwarzenbach *et al.*, (2002) la solubilidad acuosa del isómero *cis*-1,2-DCE (5,087 mg/L) es el doble que la de 1,1-DCE (2,490 mg/L), mientras que el log K_{ow} de 1,1-DCE es inferior (1.48) al de *cis*-1,2-DCE (1.86). Considerando estas características físico-químicas, y propiedades aun desconocidas de absorción a sólidos del acuífero, es probable que los dos componentes hayan sido transportados juntos, de zonas adyacentes al lugar de estudio.

(d) Los perfiles de COVs en el SUIR son muy variables durante un periodo de 13 meses; las concentraciones decrecen y aumentan nuevamente con el transcurso del tiempo (Fig. 4). Es difícil establecer una correlación entre estas condiciones inestables y cambios relacionados a fuentes de contaminación porque, como se señaló anteriormente, no existe hoy día actividad industrial en la zona de estudio. Se considera que estos cambios están relacionados al ambiente activo del SUIR.

No se ha realizado un examen detallado del SUIR en la zona de estudio. No obstante, de acuerdo con los resultados obtenidos en el SUIR del mismo Acuífero en dos regiones a 10 km (Ronen *et al.*, 1997) y 25 km (Ronen *et al.*, 2000) al norte de la zona de estudio, y de acuerdo a la reacción aparente de TCE a eventos de lluvia señalados anteriormente, podemos estimar que los perfiles inestables de COVs (Fig. 4) están asociados a cambios continuos de contenido de agua en el SUIR. Postulamos, que COVs que emanan de una fuente localizada en la zona no saturada son transportados por difusión y advección (como resultado del contraste de densidades en la fase gaseosa) hacia el SUIR en donde se crean heterogeneidades temporales y espaciales en las fases gaseosa y disuelta de los COVs. Asimismo, se sugiere que la heterogeneidad es resultado

de: el intercambio de COVs entre la fase gaseosa y acuosa en un ambiente en el que el contenido de agua es extremadamente variable (Ronen *et al.*, 1997, 2000), la absorción de COVs a materia orgánica sedimentaria y a la superficie de ciertos minerales (Graber y Mingelgrin, 1994, Borisover y Graber, 2002), la actividad bacteriana en el SUIR (Affek *et al.*, 1988), procesos de transporte advectivo y difusivo en el SUIR (Ronen *et al.*, 1997; Silliman *et al.*, 2002) y el confinamiento total o parcial de cuerpos en fase gaseosa de COVs de alta densidad en estructuras de agua creadas por capilaridad en el SUIR (Ronen *et al.*, 1997). Esta variabilidad en la concentración de COVs en el SUIR define la dirección de flujo de los COVs entre la zona no saturada y la saturada. Así, por ejemplo, en MLS-1 la concentración de TCE en la zona no saturada, próxima al nivel freático, es mayor que la observada por debajo de este lo que sugiere un flujo de TCE de la zona no saturada a la saturada (Fig. 4a). En MLS-3 las fases gaseosas y acuosas de TCE están en equilibrio.

Todos estos mecanismos y las condiciones relativamente estagnantes que se considera prevalecen en el SUIR (Ronen *et al.*, 1986) crean parcelas adyacentes de COVs en la fase gaseosa y acuosa con límites bien definidos entre ellas. Los perfiles obtenidos por el MLS son instantáneas a través de esas parcelas creadas en un sistema extremadamente dinámico.

4. Conclusiones

La resolución vertical obtenida con el MLS (distancia entre muestras de 6 cm para células de 150 mL) es única en comparación con otros sistemas de muestreo (e.g., Pankow *et al.*, 1984; Kremer *et al.*, 1988; Imbrigota *et al.*, 1995; Smith *et al.*, 1996; Connant *et al.*, 1996; Hers *et al.*, 2000; Jellali *et al.*, 2003). Los perfiles presentados son singulares dado que presentan datos de la zona no saturada y la saturada a través del SUIR en un solo pozo de monitoreo. El muestreo pasivo por difusión permite obtener muestras verticales, no mezcladas así que, por ejemplo, se pueden observar grandes diferencias de hasta 24,000 µg TCE/L-aire en muestras consecutivas a una distancia vertical de solo 6 cm en la zona no saturada (Fig. 2). Como las muestras se obtienen por difusión, las concentraciones en las células en la zona no saturada y saturada varían dinámicamente de acuerdo a los cambios en las diferentes partes del acuífero (con algún retraso debido al tiempo necesario para alcanzar el equilibrio). Independientemente de tiempo durante el cual el MLS se encuentra en el acuífero, los perfiles obtenidos reflejan siempre las concentraciones durante los últimos días previos a la extracción del MLS. Un aspecto negativo de este sistema de muestreo es que no se puede determinar si los cambios entre perfiles, por ejemplo entre MLS-1 y MLS-2 (Fig. 3) reflejan cambios que se produjeron en el acuífero a lo largo de 80 días o solo durante varios días antes de extraer el MLS. La reducción de tiempo entre perfiles puede solucionar esta incertidumbre.

Agradecimientos. Este proyecto fue subvencionado por el Comisionado de Aguas de Israel (Proyecto No. 99-4-607). Se agradece al Servicio Meteorológico de Israel por el suministro de los datos pluviométricos. Los autores agradecen las feroces críticas de Marcos Lado.

Referencias

- Affek, H.P., Ronen, D. y Yakir, D. 1998. About production of CO₂ in the capillary fringe of a deep phreatic aquifer. *Water Resources Research*, 34: 989-996.
- Amali, S., Rolston, D.E. y Yamaguchi, T. 1996. Transient multicomponent gas-phase transport of volatile organic chemicals in porous media. *J. Environ. Qual.*, 25: 1041-1047.
- Borisover, M. y Graber, E.R. 2002. Thermodynamics of Organic Compound Transfer from the Gas Phase to Environmentally Important Sorbents. *Israel J. Chem.*, 42: 77-87.
- Bourg, A.C.M., Mouvet, C. y Lerner, D.N. 1992. A review of the natural attenuation of trichloroethylene in soils and aquifers. *Quarterly J. of Eng. Geol.*, 25: 359-370.
- Bradley, P.M. 2000. Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems. *Hydrogeol. J.*, 8: 104-111.
- Conant, B.H., Gillham, R.W. y Mendoza, C.A. 1996. Vapor transport of trichloroethylene in the unsaturated zone: Field and numerical modeling investigation. *Water Resources Research*, 32: 9-22.
- Culver, T. B., Shoemaker, C. A. y Lion, L. W. 1991. Impact of vapor sorption on the subsurface transport of volatile organic compounds: A numerical model and analysis. *Water Resour. Res.*, 27: 2259-2270.
- Falta, R.W., Javandel, I., Pruess, K. y Witherspoon, P.A. 1989. Density-driven flow of gas in the unsaturated zone due to the evaporation of volatile organic compounds. *Water Resources Res.* 25: 2159-2169.
- Ferguson, J.F. y Pietari, J.M.H. 2000. Anaerobic transformations and bioremediation of chlorinated solvents. *Env. Poll.*, 107: 209-215.
- Graber, E.R. y Mingelgrin, U. 1994. Clay Swelling and Regular Solution Theory. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 2360-2365.
- Graber E. R., Ronen D., Elhanany S., Laor L., Sorek S. y Yakirevich A. 2002. Assessment of Aquifer Contamination in the Nahalal Itzhak Area – Tel Aviv. Final Report to the Israel Water Commission.
- Hers, I., Atwater, J., Li, L. y Zapf-Gilje, R. 2000. Evaluation of vadose zone biodegradation of BTX vapours. *Journal of Contaminant Hydrology*, 46: 233-264.
- 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. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2733-2738.
- Imbrigiotta, T. E., Ehlke, T. A., Koller, D. y Smith, J. A. 1995. Chemical and biological processes affecting the fate and transport of trichloroethylene in the subsurface at Picatinny Arsenal, New Jersey. *Hydrological Science and Technology*, 11: 26-50.
- Jellali, S., Benremita, H., Muntzer, P., Razakarisoa, O. y Schäfer, G. 2003. A large-scale experiment on mass transfer of trichloroethylene from the unsaturated zone of a sandy aquifer to its interfaces. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60: 31-53.
- Kaplan, E., Banerjee, S., Ronen, D., Magaritz, M., Machlin, A., Sosnow, M. y Koglin, E. 1991. Multi-level sampling in the water table region of a sandy aquifer. *Ground Water*, 29: 191-198.
- Kreamer, D. K., Weeks, E. P. y Thompson, G. M. 1988. A field technique to measure the tortuosity and sorption-affected porosity for gaseous diffusion of materials in the unsaturated zone with experimental results from near Barnwell, South Carolina. *Water Resources Research*, 24: 331-341.
- Laor, Y., Ronen, D. y Graber, E. R. 2003. Using a passive multi-layer sampler for measuring detailed profiles of gas-phase VOCs in the Unsaturated Zone. *Environmental Science & Technology*, 37: 352 - 360.
- Marrin, D.L. y Thompson, G.M. 1987. Gaseous behavior of TCE overlying a contaminated aquifer. *Ground Water*, 25: 21-27.
- McCarthy, K. A. y Johnson, R. L. 1993. Transport of volatile organic compounds across the capillary fringe. *Water Resources Research*, 29: 1675-1683.
- Mendoza, C.A. y McAlary, T.A. 1990. Modeling of ground-water contamination caused by organic solvent vapors. *Ground Water*, 28: 199-206.
- Munz, C.H. y Roberts, P.V. 1987. Air-water phase equilibria of volatile organic solutes. *J. AWWA*, 79: 62-69.
- Pankow, J. F., Isabelle, L. M., Hewetson, J. P. y Cherry, J. A. 1984. A syringe and cartridge method for down-hole sampling for trace organics in ground water. *Ground Water*, 22: 330-339.
- Pankow, J.F. y Cherry, J.A. 1996. *Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater*. Waterloo Press, Oregon, 522 p.
- Poulsen, M.M. y Kueper, B.H. 1992. A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene in unsaturated porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 889-895.
- Ronen, D., Magaritz, M., Paldor, N. y Bachmat, Y. 1986. The behavior of ground-water in the vicinity of the water table evidenced by specific discharge profiles. *Water Resources Research*, 22: 1217-1224.
- Ronen, D., Magaritz, M. y Levy, I. 1987. An *in situ* multilevel sampler for preventive monitoring and study of hydrochemical profiles in aquifers. *Ground Water Monitoring Review*, 7: 69-74.
- Ronen, D., Scher, H. y Blunt, M. 1997. On the structure and flow processes in the capillary fringe of phreatic aquifers. *Transport in Porous Media*, 28: 159-180.
- Ronen, D., Scher, H. y Blunt, M. 2000. Field observations of a capillary fringe before and after a rainy season. *Journal of Contaminant Hydrology*, 44: 103-118.
- Rivett, M.O. 1995. Soil-gas signatures from volatile chlorinated solvents: Borden field experiments. *Ground Water*, 33: 84-98.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. y Imboden, D. M. 1993. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley; New York. 681 p.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. y Imboden, D. M. 2002. *Environmental Organic Chemistry*. 2nd Edition, John Wiley; New York. 1314 p.
- Schwille, F. 1988. *Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media*. Translated by James F. Pankow. Lewis Publishers, Chelsea, MI. 146 p.
- Silliman S.E., Berkowitz B., Simunek J. y van Genuchten M.T. 2002. Fluid flow and solute migration within the capillary fringe. *Ground Water*, 40: 76-84.
- Smith, J. A., Tisdale, A. K. y Cho J. 1996. Quantification of natural vapor fluxes of Trichloroethene in the unsaturated zone at Picatinny Arsenal, New Jersey. *Environmental Science & Technology*, 30: 2243-2250.
- Staudinger, J. y Roberts, P.V. 2001. A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere*, 44: 561-576.
- Vancheeswarn, S., Hyman, M.R. y Semprini, L. 1999. Anaerobic biotransformation of trichlorofluoroethene in groundwater microcosms. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2040-2045.

