

# *Carbono orgánico disuelto en sistemas de agua subterránea*

Francis H. Chapelle

Traducción de Montserrat San Martin-Velasco

# *Carbono Orgánico Disuelto en Sistemas de Agua Subterránea*

*The Groundwater Project*

*Francis H. Chapelle*

*Científico Emérito*

*United States Geological Survey, Retirado*

*Little Mountain, Carolina del Sur, EUA*

*Montserrat San Martin-Velasco*

*Universidad Nacional Autónoma de México*

*Ciudad de México, México*

*Carbono orgánico disuelto  
en sistemas de agua  
subterránea*

*The Groundwater Project  
Guelph, Ontario, Canadá*

Todos los derechos reservados. Esta publicación está protegida por derechos de autor. Ninguna parte de este libro puede ser reproducida de ninguna forma o por ningún medio sin el permiso por escrito del autor (para solicitar permiso, comuníquese a: [permissions@gw-project.org](mailto:permissions@gw-project.org)). La distribución y reproducción comercial están estrictamente prohibidas.

Las obras de The Groundwater Project (The GW-Project) están protegidas por derechos de autor y se pueden descargar de forma gratuita en: [gw-project.org](http://gw-project.org). Cualquier persona puede utilizar y compartir los enlaces de: [gw-project.org](http://gw-project.org) para descargar el trabajo de The GW Project. No está permitido hacer disponibles los documentos del GW Project en otros sitios web ni enviar copias de los documentos directamente a otras personas. Por favor, respeta esta fuente de conocimiento gratuito que beneficia a ti y a todos aquellos que desean aprender sobre agua subterránea.

Copyright © 2022 Francis H. Chapelle (Autor)

Publicado por The Groundwater Project, Guelph, Ontario, Canadá, 2022.

Chapelle, Francis H.

Carbono orgánico disuelto en sistemas de agua subterránea/ Francis H. Chapelle - Guelph, Ontario, Canadá, 2022. 64 p.

ISBN: 978-1-77470-096-9

Traducido al español por: Montserrat San Martin-Velasco, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México, 2023, -- p.

Considere suscribirse a la lista de correo de The GW-Project y manténgase informado sobre los lanzamientos de libros nuevos, eventos y formas de participar en The GW-Project. Cuando se registra en nuestra lista de correo electrónico, nos ayuda a construir una comunidad mundial del agua subterránea. [Regístrase](#).

**Citación:** Chapelle, F.H., 2022, [Carbono orgánico disuelto en sistemas de agua subterránea](#). Carbono orgánico disuelto en sistemas de agua subterránea] The Groundwater Project, Guelph, Ontario, Canadá.



*Editores de Dominio:* Eileen Poeter y John Cherry

*Comisión:* John Cherry, Paul Hsieh, Robert Kalin, Ineke Kalwij, Stephen Moran, Everton de Oliveira y Eileen Poeter

*Comité Directivo:* John Cherry, Allan Freeze, Paul Hsieh, Robert Kalin, Ineke Kalwij, Douglas Mackay, Stephen Moran, Everton de Oliveira, Beth Parker, Eileen Poeter, Ying Fan, Warren Wood y Yan Zheng

*Imagen de Portada:* Shen et al. (2015)

*Traducción al español:* Montserrat San Martin-Velasco

## Dedicatoria

Dedico este libro al finado William Back del U.S. Geological Survey, mi maestro y mentor.

# Tabla de Contenidos

<b>COPYRIGHT</b> .....	<b>III</b>
<b>DEDICATORIA</b> .....	<b>IV</b>
<b>TABLA DE CONTENIDOS</b> .....	<b>V</b>
<b>PRÓLOGO DE THE GROUNDWATER PROJECT</b> .....	<b>VII</b>
<b>PRÓLOGO</b> .....	<b>VIII</b>
<b>PRÓLOGO PARA LA VERSIÓN EN ESPAÑOL</b> .....	<b>IX</b>
<b>PREFACIO</b> .....	<b>X</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>XI</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2 PANORAMA HISTÓRICO</b> .....	<b>5</b>
2.1 MÉTODOS ANALÍTICOS MEJORADOS QUE PROPORCIONARON INFORMACIÓN SOBRE LA OCURRENCIA Y COMPORTAMIENTO DEL COD .....	5
2.2 DESTINO DEL COD RESUMIDO EN UN MODELO DE CROMATOGRAFÍA REGIONAL.....	11
<b>3 FUENTES DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTO EN LOS SISTEMAS DE AGUA SUBTERRÁNEA</b> .....	<b>14</b>
3.1 FUENTES ALÓCTONAS DE COD.....	14
3.2 FUENTES AUTÓCTONAS DE COD .....	14
3.3 FUENTES ANTROPOGÉNICAS DE COD .....	17
3.3.1 Agricultura Intensiva .....	17
3.3.2 Ganadería Intensiva .....	18
3.3.3 Hidrocarburos Derivados del Petróleo .....	18
3.3.4 Solventes Clorados.....	20
<b>4 QUÍMICA ORGÁNICA DEL COD</b> .....	<b>24</b>
4.1 ÁCIDOS HÚMICOS Y FÚLVICOS .....	25
4.2 FRACCIONES HIDRÓFILAS, HIDRÓFOBAS Y NEUTRAS DEL COD.....	25
4.3 COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL COD .....	26
4.4 C-13 RMN EN ESTADO SÓLIDO .....	27
4.5 ABSORCIÓN UV.....	29
4.6 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA.....	33
<b>5 PROCESOS QUÍMICOS Y BIOLÓGICOS QUE CONTROLAN LAS CONCENTRACIONES DE COD</b> .....	<b>36</b>
5.1 SORCIÓN Y DESORCIÓN.....	36
5.2 BIODEGRADACIÓN DEL COD.....	36
5.2.1 Cinética de Adsorción y Biodegradación del COD en Sistemas de Agua Subterránea .....	37
<b>6 BIODISPONIBILIDAD DEL COD EN SISTEMAS DE AGUA SUBTERRÁNEA</b> .....	<b>40</b>
6.1 LA EDAD DEL AGUA SUBTERRÁNEA, SEDIMENTOS DEL ACUÍFERO Y BIODISPONIBILIDAD .....	40
6.2 LA EDAD DE LOS SEDIMENTOS DEL ACUÍFERO Y LA BIODISPONIBILIDAD DEL COD.....	43
<b>7 CONCLUSIONES</b> .....	<b>46</b>
7.1 RESUMEN.....	46
7.2 AGUA SUBTERRÁNEA BAJO LA INFLUENCIA DIRECTA DEL AGUA SUPERFICIAL (GWUDISW) .....	47
7.3 TEMAS PARA ESTUDIOS FUTUROS .....	48
<b>8 EJERCICIOS</b> .....	<b>49</b>
EJERCICIO 1 .....	49
EJERCICIO 2 .....	49

EJERCICIO 3 .....	49
EJERCICIO 4 .....	49
EJERCICIO 5 .....	49
EJERCICIO 6 .....	49
EJERCICIO 7 .....	50
<b>9 REFERENCIAS .....</b>	<b>51</b>
<b>10 SOLUCIONES DE LOS EJERCICIOS .....</b>	<b>59</b>
SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 1 .....	59
SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 2 .....	59
SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 3 .....	59
SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 4 .....	60
SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 5 .....	60
SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 6 .....	60
SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 7 .....	60
<b>11 ANOTACIONES .....</b>	<b>61</b>
<b>12 ACERCA DEL AUTOR .....</b>	<b>62</b>
<b>13 ACERCA DE LA TRADUCTORA .....</b>	<b>63</b>
<b>MODIFICACIONES DE LA VERSIÓN ORIGINAL EN INGLÉS .....</b>	<b>A</b>

## Prólogo de The Groundwater Project

El año 2022 marca un año importante para el agua subterránea, ya que los Miembros y Socios del Agua de las Naciones Unidas (ONU-Agua) han elegido que el tema del Día Mundial del Agua del 22 de marzo de este año sea: «Aguas subterráneas: haciendo visible lo invisible». El objetivo del Proyecto de Aguas Subterráneas (GW-Project) es concordante con este tema.

El GW-Project, es una organización sin fines de lucro registrada en Canadá, la cual se compromete a contribuir al avance en la educación sobre agua subterránea y aporta un enfoque único a la creación y difusión de conocimientos para comprender y resolver problemas. El GW-Project opera el sitio web <https://gw-project.org/> como una plataforma global para la democratización del conocimiento sobre aguas subterráneas, basada en el principio de que:

*«El conocimiento debe ser gratuito y el mejor conocimiento debe ser conocimiento gratuito».* Anónimo

La misión del GW-Project es promover el aprendizaje sobre agua subterránea. Esto se logra al proporcionar materiales educativos accesibles, atractivos, de alta calidad, con derechos de autor, y en línea de forma gratuita en muchos idiomas, para todas aquellas personas que deseen aprender acerca del agua subterránea. En resumen, se proporcionan herramientas de conocimiento esenciales para el desarrollo sostenible del agua subterránea para la humanidad y los ecosistemas.

Este es un nuevo tipo de esfuerzo educativo global, ya que se basa en el voluntariado de profesionales de diferentes disciplinas, incluyendo académicos, consultores y retirados. El GW-Project involucra a cientos de voluntarios asociados con más de 200 organizaciones de 27 países y seis continentes, con una participación creciente.

El GW-Project es un esfuerzo permanente y continuará con la publicación de cientos de libros en línea en los próximos años, primero en inglés y luego en otros idiomas, para descargar dondequiera que haya acceso a Internet. Un principio importante de los libros del GW-Project es hacer hincapié en la visualización a través de ilustraciones claras que estimulen el pensamiento espacial y crítico, facilitando la absorción de la información.

Las publicaciones del GW-Project también incluyen materiales de apoyo, como videos, conferencias, demostraciones de laboratorio y herramientas de aprendizaje, además de proporcionar o vincular a software de dominio público para diversas aplicaciones relacionadas con el agua subterránea que apoyan el proceso educativo.

El GW-Project es una entidad viva, por lo que se publicarán ediciones posteriores de los libros de vez en cuando. Se invita a los usuarios a proponer revisiones.

Le agradecemos que forme parte de la comunidad de GW-Project. Esperamos que nos cuentes tu experiencia con el uso de los libros y el material relacionado ¡Damos la bienvenida a ideas y voluntarios!

El Comité Directivo de The GW-Project

Junio 2022

## Prólogo

El carbono orgánico disuelto (COD) en el agua subterránea generalmente se expresa en miligramos de carbono orgánico por litro de agua filtrada (mg/L). El COD en los sistemas de agua subterránea y superficial está compuesto por miles de compuestos individuales de difícil determinación. Sin embargo, infrecuentemente es necesario identificarlos para la mayoría de las aplicaciones relacionadas con el agua subterránea, y por lo general, las mediciones de COD más económicas son suficientes. Por esta razón, las mediciones de COD son una componente rutinaria en muchos análisis de agua subterráneas de uso general. El COD está presente en todas las agua superficiales y subterráneas, pero en el agua subterránea, las concentraciones son pequeñas en comparación con el agua superficial. En el agua subterránea no contaminada (prístina), el COD generalmente representa menos del 1% del peso total de sólidos disueltos (TSD) presentes. No obstante, el COD en el agua subterránea es importante a pesar de su concentración típicamente baja. Las bacterias activas de origen natural están presentes en casi todas partes en el agua subterránea y promueven reacciones bioquímicas que comúnmente influyen o controlan la calidad del agua subterránea (es decir, su utilidad). Por ejemplo, la presencia y naturaleza del COD pueden ser factores determinantes en los procesos bioquímicos que regulan el pH y el estado de oxidación-reducción del agua. A su vez, el pH y el estado de oxidación-reducción controlan las concentraciones de importantes componentes de calidad del agua, como el hierro, el manganeso, el cromo, el arsénico y el nitrato. Es de importancia consultar el libro del GW-Project, intitulado *Groundwater Microbiology* (2021), como referencia antes de leer la presente obra.

Una razón para medir la cantidad de COD en el agua subterránea es determinar si el agua tiene una concentración normal, considerando que lo normal se encuentra entre 0.3 y 1 mg/L. Los niveles anormales están por encima de 5 mg/L. La anormalidad generalmente indica algo importante, por ejemplo, que el COD puede provenir de fuentes antropogénicas o la infiltración directa de agua de un río o lago en un acuífero. Alternativamente, puede indicar que la actividad agrícola o industrial ha disminuido la atenuación del COD en el agua que se infiltra a través de la zona vadosa. Cualquiera de estas situaciones indicaría la necesidad de considerar posibles causas de contaminación que merecerían una investigación más detallada.

El autor de este libro, el Dr. Francis Chapelle, es un hidrólogo investigador emérito del United States Geological Survey, donde su investigación se ha centrado en pesquisar los procesos microbianos que afectan el agua subterránea prístinas y contaminadas. Es autor del libro de texto *Groundwater Microbiology and Geochemistry*, cuya segunda edición se publicó en 2003, y ha recibido numerosos premios por su trabajo de toda la vida. El Groundwater Project se siente afortunado de que el Dr. Chapelle haya proporcionado libremente esta síntesis del conocimiento que pertenece a la humanidad sobre el COD para todos aquellos que deseen saber más sobre el agua subterránea.

John Cherry, Dirigente de The Groundwater Project  
Guelph, Ontario, Canadá, Agosto 2022

## Prólogo para la Versión en Español

El agua subterránea es un elemento ecosistémico inexorable para la reproducción de los ciclos medioambientales y las actividades humanas, de forma que su aprovechamiento racional requiere de producción científica actualizada y constante, así como de técnicas mejoradas de medición de los indicadores de calidad del agua, esto con el fin de evaluar el estado actual del agua subterránea y que los tomadores de decisiones de escalas diversas adopten buenas prácticas de gestión del agua.

En este libro se reúnen y exponen los aspectos principales del carbono orgánico disuelto (COD) en el contexto del agua subterránea, desde su definición como medida de la cantidad de compuestos orgánicos diluidos en agua superficial y subterránea, además se presentan y describen las fuentes que propician la generación de COD (autóctonas, alóctonas y antropogénicas). Asimismo, se desarrollan las explicaciones bioquímicas que sustentan los métodos mediante los cuales se miden la composición y biodisponibilidad del COD en el agua subterránea, mismas que reflejan la biodisponibilidad de otros compartimentos orgánicos, lo que es un factor clave en los procesos geoquímicos que determinan la calidad del agua subterránea en sistemas acuíferos prístinos y transformados por las actividades humanas.

Celebro la provechosa labor científica de The Groundwater Project que permite la democratización de los textos especializados en materia de agua subterránea. Por lo demás, agradezco la oportunidad de colaborar en el presente proyecto a The GW Project y al Dr. Francis H. Chapelle, científico e investigador dedicado al estudio del agua subterránea, quien en esta obra plasma su vasto conocimiento del carbono orgánico disuelto, cuya lectura es imperativa para todas las personas interesadas en las componentes hidrogeoquímicas del agua subterránea, lo que incluye a estudiantes, profesionales del agua subterránea, tomadores de decisiones y *stakeholders*.

La presente versión en español de la obra intitulada *Dissolved Organic Carbon in Groundwater Systems* forma parte de los esfuerzos del GW Project por accesibilizar y distribuir la literatura científica contemporánea del agua subterránea publicada originalmente en lengua inglesa a las personas hispanohablantes.

Montserrat San Martín-Velasco. Traductora en The Groundwater Project  
Ciudad de México, México, Junio de 2023

## Prefacio

El carbono orgánico disuelto (COD) es un componente químico que está presente en cantidades medibles en prácticamente toda el agua subterránea. Debido a que el COD generalmente está compuesto por miles de diferentes compuestos de carbono, su composición y sus propiedades químicas y biológicas pueden ser difíciles de evaluar. Así, este libro resume las fuentes más comunes de COD en el agua subterránea, las diversas técnicas analíticas para caracterizar ese COD, los procesos químicos y biológicos que controlan las concentraciones de COD, y los procesos químicos-biológicos que afectan la biodisponibilidad del COD. Este libro explica cómo y por qué el COD es importante en el estudio del agua subterránea prístina y contaminada.

El COD es un indicador de la calidad del agua subterránea que puede determinarse mediante métodos estandarizados. Otros parámetros indicadores son los TSD (Total de sólidos disueltos), pH, Eh (potencial redox) y CE (conductividad eléctrica). Estos últimos cuatro indicadores se aceptan como de amplia utilidad en las investigaciones sobre agua subterránea y se usan como parte de la caracterización de la naturaleza de cualquier agua subterránea. Después de 50 años de investigación sobre el COD, existe suficiente literatura que respalda al COD como un parámetro indicador que merece un nivel de atención similar a estos otros parámetros indicadores.

## Agradecimientos

Agradezco profundamente las exhaustivas y útiles revisiones y contribuciones a este libro de las siguientes personas:

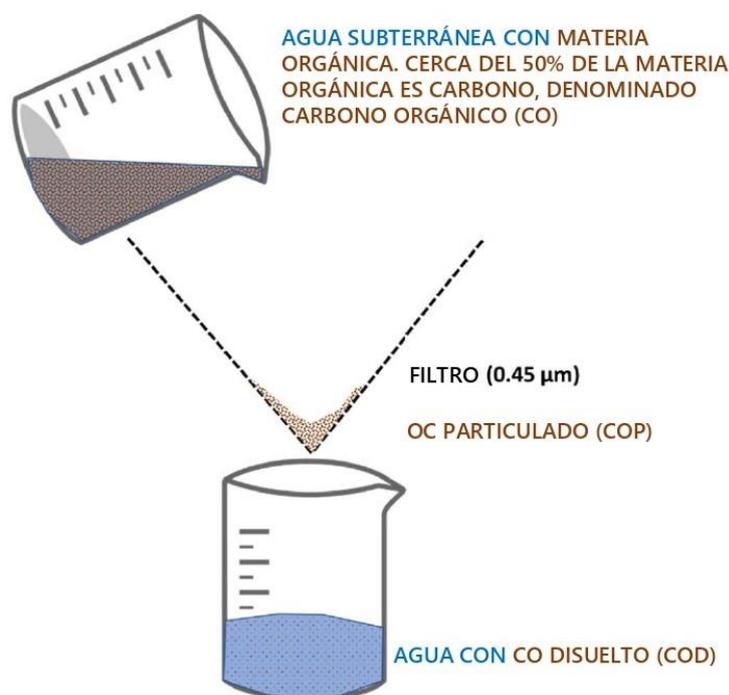
- ❖ Yan Zheng, Catedrático, School of Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen, China;
- ❖ Jens Blotvogel, Profesor asistente de investigación del Department of Civil and Environmental Engineering en la Colorado State University (CSU), EUA;
- ❖ Everton De Oliveira, Presidente de Hidroplan, Director-Presidente del Instituto Água Sustentável, Brasil;
- ❖ Rasmus Jacobsen, Investigador del Department of Geochemistry, Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS), Dinamarca;
- ❖ Connie Bryson, Editor científico, The Groundwater Project, Ontario, Canadá, y,
- ❖ Emilio Custodio, Profesor de la Universidad Politécnica de Cataluña, España.

Agradezco a Amanda Sills y al equipo de formato del Groundwater Project por su trabajo de supervisión y corrección de estilo de este libro. Estoy agradecido a Doug Mackay (Profesor Emérito de Recursos de Tierra, Aire y Agua de la University of California en Davis) por sus aportes creativos al contenido. Aprecio la revisión final realizada por Ineke Kalwij (Kalwij Water Dynamics, Vancouver, Columbia Británica, Canadá). Agradezco a Eileen Poeter (Colorado School of Mines, Golden, Colorado, EUA) por revisar, editar y producir este libro.

Francis H. Chapelle

# 1 Introducción

Como se ilustra en la **Figura 1**, el carbono orgánico disuelto (COD) es la fracción de carbono orgánico presente en el agua, la cual se define como aquella que puede pasar a través de un filtro con un tamaño de poro de 0.45 micrómetros y se expresa como una concentración ( $M/L^3$ ). La fracción que permanece en el filtro se denomina carbono orgánico particulado (COP) y también se expresa como una concentración ( $M/L^3$ ). La materia orgánica disuelta (MOD) es un término estrechamente relacionado que a menudo se utiliza indistintamente con el COD. Mientras que el COD se refiere específicamente a la masa de carbono en el material orgánico disuelto, el MOD se refiere a la masa total de la materia orgánica disuelta. El MOD incluye la masa de elementos distintos al carbono que están presentes en el material orgánico, como nitrógeno, oxígeno e hidrógeno. El COD es un componente del MOD y en general hay aproximadamente el doble de MOD que de COD (es decir, la concentración de MOD suele ser el doble de la concentración de COD).



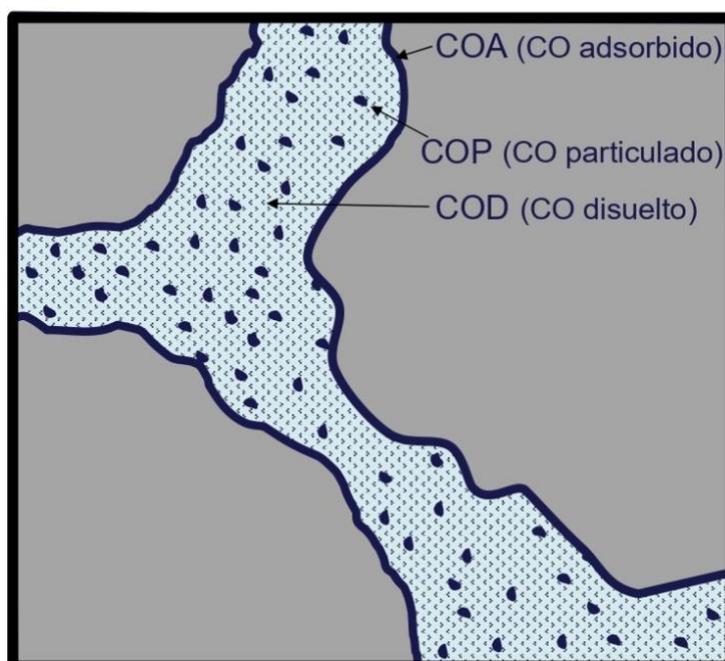
**Figura 1** - La materia orgánica en el agua contiene cerca del 50% de Carbono y generalmente se compone por dos fracciones: la capturada por un filtro de 0.45 micrómetros (COP) y la que pasa a través del filtro, es decir, el COD. – (Mackay, 2022).

Las concentraciones de COD se analizan en las investigaciones de la calidad del agua tanto en sistemas de agua superficial como subterránea. En el caso de los sistemas de agua superficial, esto se debe a que a menudo requiere tratamiento para remover el COD y hacer el agua apta para el consumo humano (Kornegay et al., 2000). Sin embargo, esto no suele ser el caso para el agua subterránea, ya que una de las características distintivas del agua subterránea utilizada para el uso humano es que por lo regular carece de las

concentraciones más altas de COD que requieren tratamiento de remoción. Por lo tanto, es razonable preguntarse: ¿Cuál es la utilidad práctica de las mediciones de COD en el agua subterránea? La respuesta se divide en tres aspectos.

El carbono orgánico, en sus formas disuelta (COD), particulada (COP) y adsorbida (COA) tal como se ilustra en la **Figura 2**, determina los tipos y direcciones de las reacciones de reducción/oxidación (rédox) que pueden ocurrir en un sistema acuífero. Estos procesos redox, a su vez, determinan las concentraciones de especies químicas sensibles al rédox, como oxígeno disuelto, nitrato, hierro ferroso, hierro mangánico, sulfuro y metano, todas las cuales afectan la calidad química real y percibida (definida como su utilidad para los humanos y/o los ecosistemas) del agua subterránea. Los procesos rédox impulsados por el COD también afectan el destino y transporte de contaminantes químicos derivados de actividades humanas, como hidrocarburos de petróleo y solventes clorados. Los compartimentos disuelto, particulado y adsorbido del carbono orgánico interactúan dinámicamente entre sí en los sistemas de agua subterránea, por lo que la biodisponibilidad del COD puede indicar la biodisponibilidad del carbono orgánico particulado y adsorbido.

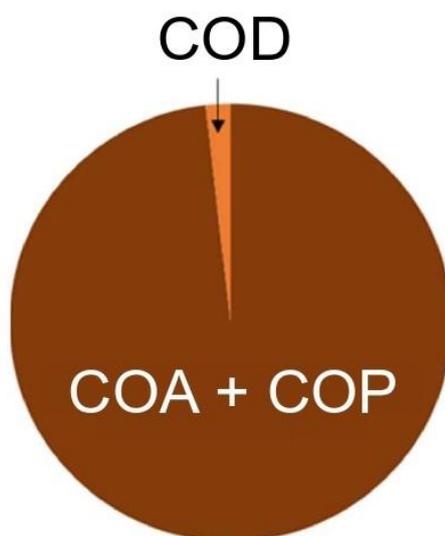
#### Poros saturado de agua entre granos/roca en un acuífero



**Figura 2** - Presencia de COA, COP y COD en el agua subterránea localizada en un poro, grieta o fractura dentro de un acuífero. Este no es un dibujo a escala, sino que pretende ilustrar que típicamente hay mucho más carbono orgánico en COA y COP que en COD. El COA puede no recubrir todas las superficies de las partículas, ni hacerlo de manera uniforme, como se ilustra aquí. Aunque no se indica, el COA a veces puede moverse en el agua del poro, lo que aumenta el COD (Mackay, 2022).

El carbono orgánico particulado (COP) y el carbono orgánico adsorbido (COA) siempre son considerablemente más abundantes que el COD en cualquier volumen

determinado de material acuífero. En un estudio de diez acuíferos poco profundos ubicados en la porción continental de Estados Unidos (Chapelle et al., 2012b), se encontró que las mediciones de carbono orgánico total (COD + COP + COA) variaban entre 50 y 10,000 miligramos de carbono orgánico por kilogramo de material acuífero (mg/kg). Para poner esos números en perspectiva, una típica arena de playa blanca y limpia contiene alrededor de 50 mg/kg de carbono orgánico total. Dada la densidad de los granos de arena de cuarzo ( $1,631 \text{ kg/m}^3$ ) y asumiendo 50 mg/kg de COP + COA, un metro cúbico ( $1 \text{ m}^3$ ) de material acuífero arenoso contiene 81,550 mg de carbono orgánico. Suponiendo una porosidad de 0.3, ese mismo volumen de material acuífero saturado contendrá 300 litros de agua. Si esa agua contiene 5 mg/L de COD (un valor relativamente alto para el agua subterránea), sólo habrá 1,500 mg de carbono orgánico presente como COD. En otras palabras, como se ilustra en la **Figura 3**, el COD en el agua subterránea típicamente representa menos del 1% del carbono orgánico total presente en cualquier volumen de material del acuífero.



**Figura 3** - El COD típicamente representa un porcentaje ínfimo del carbono orgánico total en un volumen dado de material acuífero. Esta ilustración es para una arena de playa blanca y limpia como la descrita en el texto (Mackay, 2022).

Si el COD representa una parte tan pequeña del carbono orgánico total, ¿Cómo puede ser relevante para evaluar el agua subterránea? Los estudios sobre COD en el agua subterránea publicados en los últimos cincuenta años revelan hechos relevantes para responder a esa pregunta:

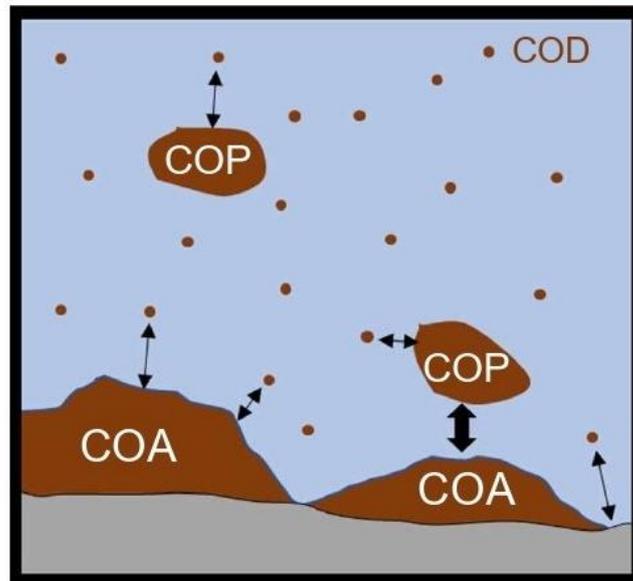
- La concentración de COD en sistemas de agua subterránea que no están bajo la influencia inmediata de fuentes de agua superficial tiende a ser baja debido a una combinación de adsorción de COD en los sólidos del acuífero y procesos de

biodegradación, mientras que el COD en el agua superficial es típicamente de 100 a 1000 veces más alto; y,

- La adsorción de COD en los sólidos del acuífero es reversible (**Figura 4**), por lo que el COA puede moverse como COD, lo que sugiere que las propiedades químicas y biológicas del COD pueden manifestar las del COP y el COA.

Por lo tanto, la medición del COD es relevante dado que:

- Una alta concentración de COD en el agua subterránea puede indicar una fuente significativa de agua superficial, lo que señala la necesidad de tratamiento si se utiliza para consumo humano; y,
- Las concentraciones de OC influyen en los tipos y direcciones de las reacciones redox, las cuales determinan las concentraciones de especies químicas que afectan la calidad natural del agua subterránea, así como el destino y transporte de contaminantes químicos derivados de actividades humanas que se infiltran al agua subterránea.

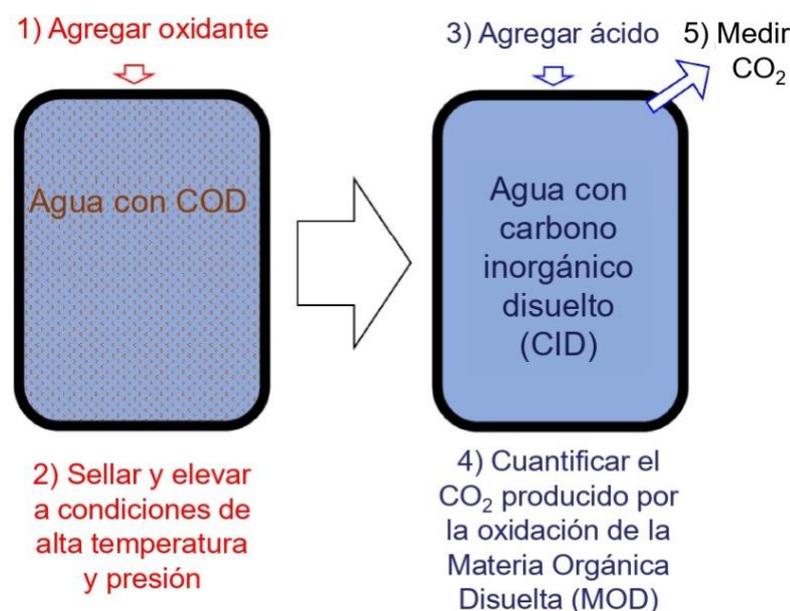


**Figura 4** - COA, COP y COD cerca de una superficie rocosa en un acuífero. Las flechas delgadas de doble sentido representan la adsorción y desorción del COD al COP, COA o a la superficie mineral. Mientras que la flecha más gruesa representa la adsorción y desorción del COP al COA, como se discute en el texto. Aunque no se ilustra en esta figura, los procesos de biodegradación discutidos en secciones posteriores pueden convertir el COA, COP y/o COD en metabolitos (productos que resultan de la descomposición del carbono orgánico), incluyendo carbono inorgánico disuelto (CID) (Mackay, 2022).

## 2 Panorama Histórico

### 2.1 Métodos Analíticos Mejorados que Proporcionaron Información Sobre la Ocurrencia y Comportamiento del COD

En 1970, un equipo de cuatro hidrólogos de la U.S. Geological Survey liderado por Jerry A. Leenheer comenzó a muestrear pozos en todo Estados Unidos y a analizar el agua subterránea en busca de concentraciones de COD. Hasta ese momento, se habían llevado a cabo pocos intentos de analizar agua subterránea en busca de COD, principalmente porque era difícil medir las bajas concentraciones que se encontraban típicamente. Por lo que, el equipo de Leenheer (R.L Malcolm, P.W McKinley y L.A. Eccles) desarrolló un método de «oxidación en húmedo» de muestras de agua subterránea filtrada utilizando persulfato de sodio como oxidante en un recipiente a presión a 175° C, seguido de acidificación y cuantificación del dióxido de carbono producido con un analizador de infrarrojos, tal como se ilustra en la **Figura 5**. A medida que se mejoraron los métodos analíticos permitiendo la detección de concentraciones mucho más bajas de carbono orgánico disuelto, se realizaron observaciones en campo y experimentos de laboratorio más precisos, lo que permitió comprender mejor la ocurrencia y el comportamiento del COD.



**Figura 5** - Los pasos para cuantificar los niveles bajos de COD en el agua descritos en el texto, son los siguientes: El COD se oxida para convertirlo en carbono inorgánico disuelto (CID). Luego, el CID se convierte en Dióxido de carbono disuelto (CO<sub>2</sub>) mediante acidificación. El CO<sub>2</sub> resultante se dirige a un detector capaz de cuantificar el total de CO<sub>2</sub> liberado. (Mackay, 2022).

Esta metodología analítica proporcionó un límite de detección inferior para el COD de 0.1 miligramos por litro (mg/L), lo cual equivale a 8.3 micromoles por litro ( $\mu\text{mol/L}$ ). El equipo recolectó y analizó 100 muestras de agua subterránea de 27 estados de los Estados

Unidos provenientes de acuíferos con diferentes litologías que incluían areniscas, calizas, rocas cristalinas, así como arenas y gravas poco profundas (< 200 pies o < ~60 m) y profundas (> 200 pies o > ~60 m). Sus hipótesis de trabajo incluyeron la posibilidad de que las diferentes litologías de los acuíferos y las diferentes profundidades de las muestras pudieran presentar concentraciones de COD distintas.

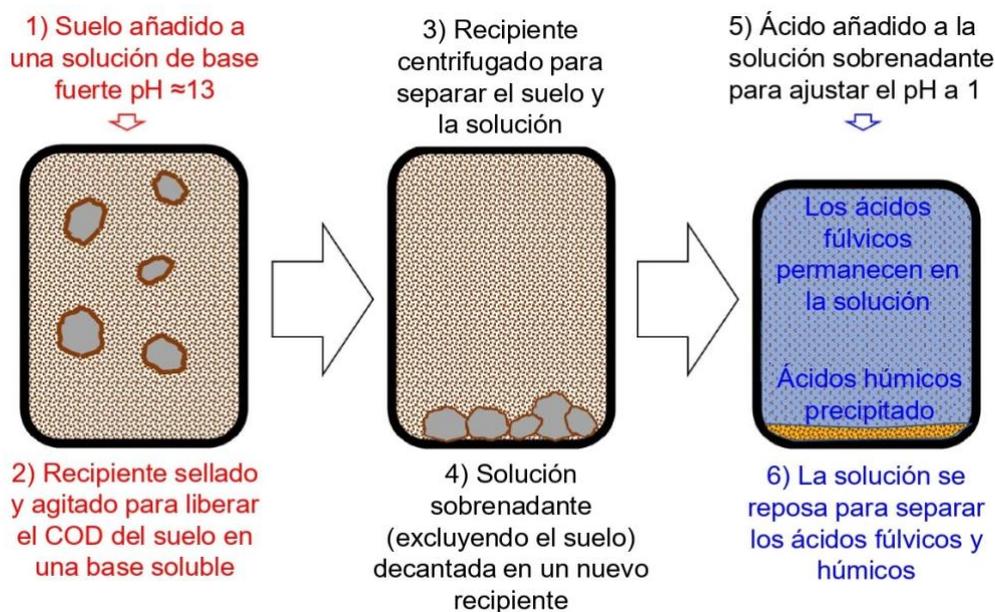
Con base en el estudio antes descrito, Leenheer et al. (1974) presentaron cuatro observaciones principales:

- 1) Las concentraciones de COD en el agua subterránea por lo general era mucho más baja que las comúnmente encontradas en el agua superficial, con concentraciones medias que oscilan entre 0.5 y 0.7 mg/L (~40 to ~60  $\mu\text{mol/L}$ );
- 2) Un acuífero poco profundo en Florida que recibía recarga activa de fuentes de agua superficial tenía concentraciones de COD mucho más altas (15 mg/L; ~1,250  $\mu\text{mol/L}$ ) que los pozos que extraían agua del acuífero más profundo de Florida (1.4 a 0.1 mg/L; ~120 a ~8  $\mu\text{mol/L}$ ), que no estaba influenciado inmediatamente por agua superficial;
- 3) No se encontraron diferencias estadísticamente significativas en las concentraciones de COD entre acuíferos de diferente litología.; y,
- 4) Se observaron claras correlaciones estadísticas entre las concentraciones de COD, la conductividad específica (la capacidad del agua para conducir electricidad, que aumenta con la concentración creciente de iones disueltos) y la alcalinidad (la capacidad del agua para resistir la acidificación, generalmente relacionada con el contenido de iones bicarbonato ( $\text{HCO}_3$ ) en agua con pH cercano a neutro).

Leenheer et al. (1974) concluyeron que prácticamente toda el agua subterránea contenía concentraciones bajas pero suficientes para medir el COD, que existían diversas fuentes posibles de COD tanto alóctonas (aguas arriba) como autóctonas (locales), y que el COD parecía estar involucrado en reacciones geoquímicas con los minerales presentes en los acuíferos, lo que producía tanto sólidos disueltos como alcalinidad. Sin embargo, no estaba claro cómo la naturaleza de esos procesos geoquímicos afectaba a la composición química del agua subterránea y sus implicaciones hidrológicas y ecológicas.

Identificar esos procesos se convirtió en el enfoque principal de la investigación del COD en el agua subterránea en los años siguientes. No obstante, desde el principio, estos estudios tuvieron que superar una dificultad fundamental: existen miles de combinaciones posibles de compuestos de carbono orgánico presentes en el COD, incluso si se limita la consideración a sus tres principales componentes elementales: carbono, hidrógeno y oxígeno (Hertkorn et al., 2006). Esto a su vez, limita la utilidad del análisis elemental directo para caracterizar las propiedades químicas y biológicas del COD. Por esa razón, los estudios tanto de agua subterránea como de agua superficial se han basado en métodos analíticos indirectos para caracterizar las propiedades del COD.

El primer método indirecto utilizado fue la categorización del COD que se basó en la composición de ácidos húmicos y fúlvicos, como se ilustra en la **Figura 6** y se discute posteriormente.

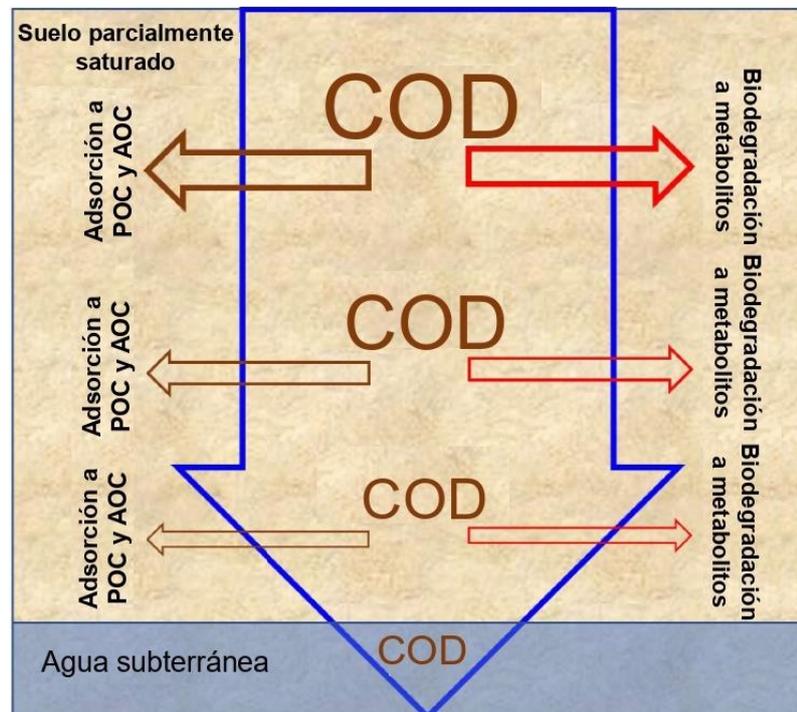


**Figura 6** - Ilustración de los pasos iniciales en la caracterización de la materia orgánica del suelo con fines agrícolas. Los ácidos húmicos y fúlvicos se extraen del suelo por medio de una base fuerte, luego se separan mediante acidificación y decantación. En el análisis de agua subterránea esta distinción es menos útil ya que el COD total generalmente es bajo (Mackay, 2022).

Históricamente, la caracterización de la materia orgánica en los suelos con fines agrícolas se basaba en extraer los suelos con soluciones básicas fuertes (pH ~13) de hidróxido de sodio o potasio (Achard, 1986). Las soluciones básicas resultantes se acidificaban hasta alcanzar un pH de 1 utilizando ácido clorhídrico, lo que provocaba que una fracción del carbono orgánico, definida operativamente como ácidos húmicos, se precipitara en la solución. La fracción que no precipitaba se denominaba ácidos fúlvicos. Los ácidos húmicos tienen un peso molecular más alto (> 2000 unidades de masa atómica unificada, UMA) y son menos solubles en agua, mientras que los ácidos fúlvicos tienen un peso molecular más bajo (800 a 2000 UMA) y son más solubles en agua. Aunque resulta de interés histórico, la dicotomía entre ácidos húmicos y fúlvicos es menos útil para el COD presente en el agua subterránea, principalmente debido a la baja concentración típica de COD en el agua subterránea. (Thurman, 1985).

En un estudio de las concentraciones de COD en el agua del suelo, el agua superficial y el agua subterránea de cuencas forestales de las Montañas Adirondack, Cronan y Aiken (1985) mostraron que el agua del suelo recolectada en lisímetros del horizonte A del suelo (a una profundidad de 10 cm) tenía concentraciones de COD de 21 a 32 mg/L (~1700 a ~2600  $\mu\text{mol/L}$ ), de 5 a 7 mg/L (~400 a ~600  $\mu\text{mol/L}$ ) en el agua del suelo del horizonte B del suelo, y de 2 a 4 mg/L (~170 a ~330  $\mu\text{mol/L}$ ) en el agua subterránea poco

profunda. También encontraron que el COD estaba compuesto por fracciones hidrófobas e hidrófilas. Este estudio mostró claramente que el COD producido en la superficie terrestre a partir de detritos orgánicos tenía inicialmente concentraciones altas y que esas concentraciones disminuían notablemente con la profundidad. Además, este estudio planteó la hipótesis, como se ilustra en la **Figura 7**, de que los procesos de adsorción y degradación microbiana eran los principales procesos que conducían a la eliminación de COD.



**Figura 7** - La concentración de COD disminuye a medida que el agua se infiltra desde la superficie hasta el agua subterránea subyacente debido a la adsorción al COP y COA, así como a la biodegradación a metabolitos. Los mecanismos que disminuyen las concentraciones de COD a medida que el agua se infiltra son: la adsorción de COD a superficies de COP, COA y minerales; y la biodegradación a metabolitos, incluyendo CID. Las flechas ilustran que la adsorción puede ser menos significativa con la profundidad porque el COD restante es más hidrófilo a mayor profundidad, y la biodegradación puede disminuir con la profundidad a medida que el COD restante se vuelve menos biodisponible (más resistente a la biodegradación) (Mackay, 2022).

Esta hipótesis de adsorción/biodegradación para la eliminación de COD en agua subterránea fue respaldada por estudios posteriores. Qualls y Haines (1992) observaron que hasta el 95% del COD lixiviado de la hojarasca se elimina en medida que el agua pasaba a través de la zona subyacente no saturada. Además, se observó que la biodegradabilidad relativa del COD restante disminuye con la profundidad una vez que el agua alcanzaba la zona saturada subyacente. Esto sugirió que parte de la disminución observada de COD se debía a procesos de biodegradación. Empero, los experimentos de incubación realizados en ese mismo estudio eliminaron aproximadamente el 33% del COD en 134 días. Esto a su

vez, sugirió que la adsorción química en las superficies minerales también era un proceso importante que contribuía a la pérdida observada de COD, observación propuesta también por Davis (1982), Baham y Sposito (1994) y Lilienfein et al. (2004).

Jardine et al. (1989) llevaron a cabo un enfoque experimental para examinar la adsorción de COD en suelos a partir del agua. Se realizaron experimentos por lotes utilizando el agua recolectada de un arroyo que drenaba a un depósito de turba con una concentración inicial de COD de 53 mg/L (4,400  $\mu\text{mol/L}$ ). Al agregarlo a los suelos se encontró que las concentraciones de COD disminuyeron rápidamente, alcanzando una concentración de equilibrio en dos días. La cantidad de pérdida de COD en la solución en equilibrio fue proporcional a la concentración inicial de COD, el pH y el contenido mineral del suelo. Los suelos utilizados en los experimentos contenían cantidades significativas de COP y oxihidróxido férrico que recubrían los granos minerales del suelo. Cuando gran parte del COP se eliminó de los suelos mediante extracción química la cantidad de adsorción de COD disminuyó en factores que variaron de 5 a 10, lo que demostró que el COP en sí mismo era un sustrato adsorbente importante para el COD. De manera similar, si el oxihidróxido férrico se eliminaba por un medio de extracción química, la cantidad de adsorción de COD disminuía en factores que variaban de 2 a 3, lo que indicaba que el oxihidróxido férrico también eran un sustrato adsorbente importante. Además, Davis (1982) mostró previamente que los minerales arcillosos como la caolinita también eran un sustrato adsorbente significativo para el COD. La cantidad máxima de adsorción de COD observada en el estudio de Jardine et al. (1989) fue de un pH de 4.5, y la adsorción no se vio afectada al aumentar la fuerza iónica de las soluciones.

Este estudio experimental (Jardine et al., 1989) fue consistente con los resultados en campo de Cronan y Aiken (1985) que mostraron una eliminación rápida de COD a medida que el agua se movía a través de la zona del suelo hacia el nivel freático. Además, el estudio de Jardine et al. (1989) sugirió que cantidades crecientes de materia orgánica particulada y oxihidróxido férrico en el suelo aumentaron la adsorción observada de COD. Finalmente, Jardine et al. (1989) demostraron que el COD hidrófobo se adsorbió de manera más eficiente (~80%) durante el tiempo de equilibración de 2 días en comparación con el COD hidrofílico (~20%). Esto es consistente con la expectativa intuitiva de que la eficiencia de adsorción depende de las propiedades químicas específicas de cada componente de COD, como sugirió Aiken (1989). Más tarde, Jardine et al. (2006) describieron cómo estos procesos afectan el transporte de COD a través de los suelos en una variedad de escalas espaciales.

El tema de la biodisponibilidad del COD (la proporción de COD que puede ser fácilmente biodegradada) en los sistemas de agua subterránea se investigó inicialmente en el contexto del flujo de carbono y la ecología de los ecosistemas fluviales (Hornberger et al., 1994; Findlay y Sobczak, 1996; Boyer et al., 1997; Baker et al., 2000). Estos estudios mostraron que el COD transportado a los arroyos mediante el flujo de agua subterránea poco profundas sustenta poblaciones de bacterias heterótrofas. Estas bacterias, a su vez, formaban los niveles tróficos inferiores de los ecosistemas fluviales. Si bien el enfoque de

estos estudios era principalmente ecológico, también proporcionaron evidencia directa de las interacciones dinámicas entre los compartimentos de COD, COP y COA. Por ejemplo, estos estudios revelaron ciclos anuales establecidos de asimilación rápida de COD a los arroyos durante la «descarga» de la fusión de nieve en primavera, seguidos de períodos de menor entrega de COD durante las partes más secas del año (Hornberger et al., 1994; Boyer et al., 1997; Baker et al., 2000). Esto implicaba que, durante gran parte del año, el COD estaba siendo producido activamente por la biodegradación del detritus vegetal en la superficie, pero estaba en gran medida retenido en los suelos, en parte debido a procesos de adsorción. Durante la «descarga» de primavera, cuando la fusión de la nieve proporcionaba una mayor recarga a los sistemas de agua subterránea poco profundos, el COD se movilizaba desde el COA y se entregaba a los ecosistemas fluviales. Si bien este no era el propósito declarado de estos estudios, estos datos mostraron que la adsorción del COD podría ser un proceso reversible y que los compartimentos de COD, COP y COA estaban interconectados en algún nivel.

Durante la década de 1990, las técnicas analíticas disponibles para el estudio del COD en agua subterránea mejoraron constantemente. Grøn et al. (1996) utilizaron una variedad de técnicas analíticas que incluyeron absorción de luz, distribución de peso molecular, espectroscopía de  $^{13}\text{C}$ -RMN (resonancia magnética nuclear de carbono-13), composición elemental y medidas de aminoácidos hidrolizables y carbohidratos para caracterizar el COD en agua subterránea de tres acuíferos diferentes en Dinamarca. Muchos de estos enfoques analíticos se habían desarrollado previamente para su aplicación en el COD de agua oceánica (Ogawa et al., 2001; Hertkorn et al., 2006; Sleighter y Hatcher, 2008) y agua de río (Hedges et al., 1994). Por su parte, Volk y otros (1997) observaron que el 75% del COD presente en el agua de arroyos de Pensilvania, cuyas concentraciones oscilaban entre 0.8 y 10.4 mg/L (67 a 866  $\mu\text{mol/L}$ ) se componían por sustancias húmicas. En ese estudio, las sustancias húmicas se midieron mediante cromatografía en resina XAD macroreticular (Thurman, 1985), definida como la diferencia entre las concentraciones de COD antes de la acidificación y el efluente de la resina XAD-8. También se encontró que los carbohidratos componían el 13% y los aminoácidos el 2% del COD, y estaban predominantemente unidos a los ácidos húmicos.

Durante la última década del siglo XX, el tema de la biodisponibilidad del COD comenzó a atraer mayor atención, ya existía una amplia literatura dedicada a evaluar la biodisponibilidad del COD en el contexto de la tecnología de tratamiento de agua potable (Servais et al., 1989). Además, debido a que los océanos del mundo contienen gran parte del COD presente en la Tierra, los oceanógrafos químicos investigaron ampliamente el tema de la biodisponibilidad del COD (Dauwe et al., 1999; Amon et al., 2001; Benner, 2003; Davis y Benner, 2007). Una de las observaciones hechas por los oceanógrafos químicos fue que no toda la materia orgánica presente en los océanos es carbono, y que también están presentes otros elementos, como el oxígeno, el nitrógeno y el fósforo. Por lo tanto, cerca del año 2000, el término «COD» en la literatura oceanográfica fue reemplazado por el término

más general de «materia orgánica disuelta» (MOD). Sin embargo, en los estudios de agua subterránea el término COD continuó utilizándose (Meredith et al., 2019) y por lo general, se considera sinónimo de MOD (aunque estrictamente hablando el MOD representa aproximadamente el 50% del COD, como se discutió anteriormente).

Kalbitz et al. (2003) evaluaron la biodisponibilidad del COD derivado del suelo mediante muestras incubadas en el laboratorio en las que midieron la pérdida de COD, la producción de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), cambios en la absorción ultravioleta y la fluorescencia de emisión a lo largo del tiempo, y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) antes y después de la incubación. Hartog et al. (2004) utilizaron también experimentos de incubación en los que midieron el consumo de oxígeno disuelto a lo largo del tiempo como indicador de la biodisponibilidad del carbono orgánico en sedimentos de acuíferos. Chapelle et al. (2008) utilizaron recuentos celulares, la relación de COD a nitrógeno total, azúcares neutros hidrolizables totales, aminoácidos hidrolizables totales y producción de carbono inorgánico disuelto (CID) para comparar la biodisponibilidad del COD presente en un acuífero arenoso poco profundo y un acuífero de roca fracturada.

Iniciando con el estudio de Leenheer et al. (1974), el conjunto de investigaciones discutidas en esta sección lleva a la conclusión de que existen tres compartimentos principales de carbono orgánico: COD, COP y COA, los cuales están presentes en los sistemas de agua subterránea. Además, amplias evidencias experimentales (Davis, 1982; Jardine et al., 1989) y evidencias de campo (Qualls y Haines, 1992; Baker et al., 2000; Jardine et al., 2006; Shen et al., 2015) indican que estos compartimentos no son estáticos, sino que interactúan activamente entre sí.

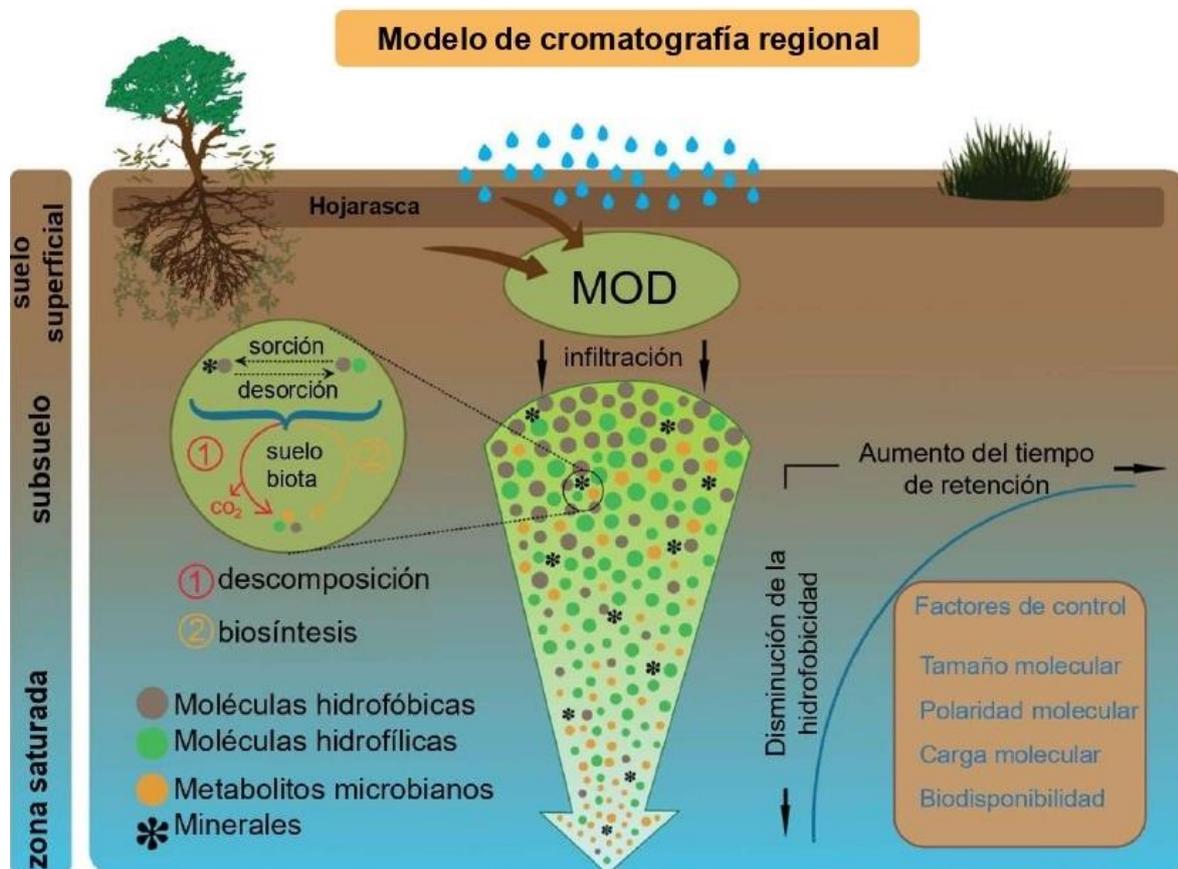
## 2.2 Destino del COD Resumido en un Modelo de Cromatografía Regional

Basándose en las interacciones observadas, Aiken (1989) sugirió que los sistemas de agua subterránea se comportan de manera similar a columnas cromatográficas que separan los componentes del COD según sus pesos atómicos, su hidrofobicidad y su afinidad por las superficies de las partículas minerales. En palabras de Aiken:

*La aplicación de la teoría cromatográfica al transporte subsuperficial puede ayudar a comprender y cuantificar los procesos químicos en los sistemas subsuperficiales. La cromatografía es, en esencia, el transporte de una sustancia química en una fase móvil a través de una columna empaquetada con una fase estacionaria. Una sustancia química introducida al comienzo de esta columna se desplaza a una velocidad proporcional a la velocidad promedio del fluido e inversamente proporcional a la fuerza y naturaleza de las interacciones sortivas con la fase estacionaria. Estas interacciones incluyen interacciones iónicas complejas, enlaces de Hidrógeno, interacciones de van der Waals y partición del equilibrio. En un*

*sistema de agua subterránea, la matriz geológica, representa la fase estacionaria, que generalmente está compuesta por granos de arena recubiertos de materia orgánica. La fase móvil es el agua, que puede contener cantidades significativas de sustancias químicas orgánicas e inorgánicas disueltas. Los compuestos orgánicos se desplazan a través del sistema como resultado de la velocidad de flujo del agua y la fuerza y naturaleza de las interacciones con la fase estacionaria. La naturaleza y distribución de la materia orgánica en el sistema está determinada, en gran medida, por las interacciones entre las diversas fases en el entorno (énfasis añadido).*

Shen et al. (2015) llegaron a conclusiones similares en un estudio sobre el transporte de COD desde la capa de hojarasca del suelo hasta un acuífero de roca fracturada en el piedemonte de Carolina del Sur. En ese artículo, Shen et al (2015) propusieron lo que denominaron un «modelo de cromatografía regional». Se ilustra la dinámica del COD que propusieron en la **Figura 8**.



**Figura 8 - Modelo de Cromatografía Regional:** La precipitación y el agua superficial disuelven la materia orgánica disuelta (MOD) de la vegetación y la hojarasca de las plantas, y se percola a través de la columna del suelo hasta la zona saturada. La concentración, composición y biodisponibilidad del COD se altera durante el transporte a través de la columna del suelo debido a diversos procesos fisicoquímicos y biológicos, incluyendo la sorción, desorción, biodegradación y biosíntesis. Las moléculas hidrofóbicas se distribuyen mayormente en los minerales del suelo y tienen un tiempo de retención más prolongado en comparación con las moléculas hidrofílicas. La hidrofobicidad y el tiempo de retención de los coloides y las moléculas disueltas en el suelo son controlados por su tamaño, polaridad, carga y biodisponibilidad. El COD biodisponible es sometido a la descomposición microbiana, lo que resulta en una reducción de tamaño y peso molecular. Las bacterias del suelo sintetizan nuevas moléculas, y algunos de estos metabolitos ingresan al reservorio de COD en el agua subterránea. Reproducido con permiso de Shen et al. (2015).

## 3 Fuentes de Carbono Orgánico Disuelto en los Sistemas de Agua Subterránea

Existen tres fuentes principales de COD en el agua subterránea. La primera son las fuentes alóctonas derivadas de material vegetal en la superficie terrestre y transportadas hacia los acuíferos a través del agua de recarga que se infiltra (Cronan y Aiken, 1985). El COD alóctono suele ser la principal fuente de COD en acuíferos someros. La segunda fuente principal es el COD autóctono derivado del carbono orgánico particulado que se depositó junto con los sedimentos del acuífero en el momento de su formación. El COD autóctono suele ser una fuente más importante de COD en acuíferos confinados más profundos (McMahon y Chapelle, 1991a). Por último, también existen fuentes antropogénicas (carbono derivado de actividades humanas) de COD. Estas fuentes antropogénicas incluyen contaminantes químicos como hidrocarburos del petróleo o solventes clorados (Wiedemeier et al., 1999) y COD derivado de actividades agrícolas (Thayalakumaran et al., 2015) y prácticas de cría de animales (Coote y Hore, 1979).

### 3.1 Fuentes Alóctonas de COD

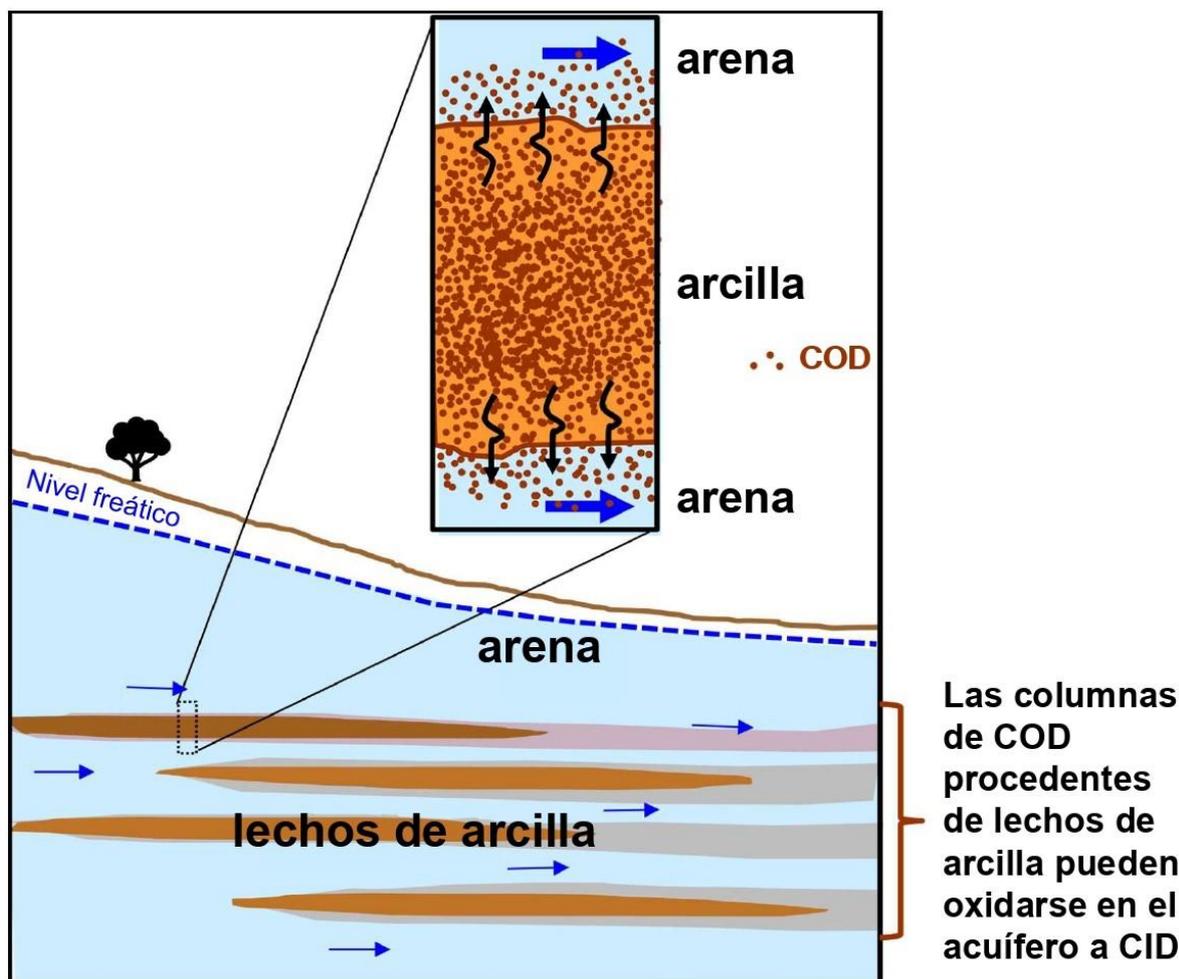
Uno de los primeros estudios que dan cuenta que el material vegetal derivado de la superficie terrestre podría ser una fuente importante de COD en el agua subterránea fue el estudio de Cronan y Aiken (1985). En él demostraron que el COD producido en la superficie terrestre a partir de detritos orgánicos tenía concentraciones iniciales altas y que esas concentraciones disminuían rápidamente con la profundidad en la zona del suelo y el agua subterránea poco profunda. Ese resultado se replicó en numerosos estudios posteriores (Hornberger et al., 1994; Findlay y Sobczak, 1996; Boyer et al., 1997; y Baker et al., 2000). Esos estudios también mostraron que el COD aportado a los arroyos por el agua subterránea poco profunda era ecológicamente importante, ya que proporcionaba una fuente de carbono para las bacterias que formaban la base de los ecosistemas de los arroyos. Se muestra un modelo generalizado para la entrega, retención y movilización de COD alóctono originado en la superficie terrestre hacia los sistemas de agua subterránea en la **Figura 8**.

### 3.2 Fuentes Autóctonas de COD

El modelo de fuentes alóctonas de COD mostrado en la **Figura 8** describe que tanto la concentración como la biodisponibilidad del COD que recibe un acuífero deberían disminuir a medida que el agua subterránea se desplaza a lo largo del gradiente hidráulico. Lógicamente, si las únicas fuentes de COD en el agua subterránea son alóctonas, en algún momento las concentraciones de COD deberían disminuir por debajo de niveles medibles ( $\sim 0.1$  mg/L;  $\sim 8$   $\mu$ mol/L). Sin embargo, eso no es lo que se observa, se observan concentraciones medibles de COD en agua subterránea que tiene miles o incluso millones

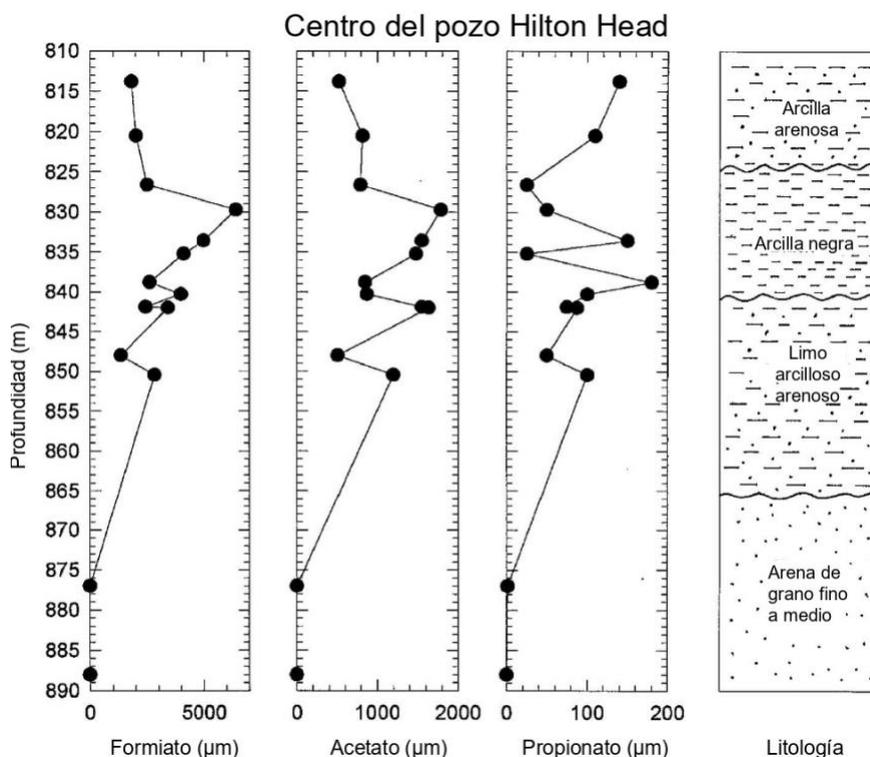
de años (tiempo ocurrido desde la recarga) y que ha recorrido cientos de kilómetros a lo largo de las trayectorias de flujo del acuífero (Leenheer et al., 1974). La razón de este comportamiento observado es que, además de las fuentes alóctonas de COD, también hay muchas fuentes potenciales de COD autóctono en los sistemas de agua subterránea. Además de suministrar constantemente de COD al agua subterránea, el carbono orgánico autóctono en los entornos subsuperficiales también es la fuente de petróleo y gas natural (Espitalie et al., 1980). Mientras que el origen del petróleo y el gas natural ha sido objeto de estudio activo durante muchos años, el origen del COD autóctono en los sistemas de agua subterránea utilizados para el suministro de agua ha sido investigado recientemente.

Inicialmente, la motivación para investigar las fuentes autóctonas de COD fueron las interrogantes derivadas de su observación, ya que aunque las concentraciones de COD en acuíferos confinados profundos no parecían cambiar significativamente a lo largo de las trayectorias de flujo del acuífero, las concentraciones de carbono inorgánico disuelto (CID) aumentaban (McMahon y Chapelle, 1991b). Debido a que el agua subterránea en ese estudio estaba saturada de calcita parecía improbable que el aumento en el CID pudiera provenir exclusivamente de la disolución de calcita. Una explicación alternativa era que existía una fuente de carbono orgánico que, al oxidarse, podría añadir el CID observado. Aunque había poco carbono orgánico presente en el material del acuífero arenoso de ese sistema, había abundante carbono orgánico en los lechos arcillosos que confinaban los acuíferos. Se recuperaron muestras tanto del acuífero como de los lechos confinantes y se analizó su agua intersticial en busca de ácidos orgánicos. Los resultados mostraron que aunque las concentraciones de formiato y acetato eran bajas en el agua intersticial de los sedimentos del acuífero arenoso, las concentraciones eran mucho más altas en el agua intersticial de los lechos confinantes arcillosos. Además, la difusión de los ácidos orgánicos desde los lechos arcillosos hacia los acuíferos arenosos, como se ilustra en la **Figura 9**, podría transportar el COD al acuífero, y al oxidarse podría proporcionar una fuente de carbono inorgánico disuelto (McMahon y Chapelle, 1991a). Un estudio posterior (Chapelle y Bradley, 1996) demostró que la presencia de ácidos orgánicos en los sedimentos arcillosos estaba asociada con una acetogénesis microbiana activa (producción de acetato).



**Figura 9** - Las unidades geológicas de baja permeabilidad y con poco flujo activo (por ejemplo, lechos de arcilla) pueden liberar COD antiguo por difusión (puntos marrones en el sombreado) hacia el flujo activo en las zonas permeables (por ejemplo, arenas), por lo que el agua subterránea que fluye alrededor de los lechos de arcilla puede contener COD proveniente de la de arcilla, que puede oxidarse a CID a lo largo de la trayectoria de flujo en la zona permeable. Se muestran sólo unos pocos lechos de arcilla grandes para mayor claridad. (Mackay, 2022).

La producción y difusión de COD desde los lechos confinantes hacia los acuíferos se ha observado en otros sistemas de acuíferos confinados profundos (Lawrence et al., 2000; Hendry y Wassenaar, 2005). La **Figura 10** muestra las concentraciones de formiato, acetato y propionato en el agua intersticial derivada de sedimentos profundos (810 a 890 m) de la Llanura Costera Atlántica subyacente a la Isla Hilton Head, Carolina del Sur (Chapelle y Bradley, 1996). Se observan las concentraciones milimolares de ácidos orgánicos asociados con el agua intersticial de los sedimentos arcillosos y su casi ausencia en el agua intersticial de los sedimentos arenosos. La edad de estos sedimentos coincide con el Cretácico Superior (~80 millones de años), lo que demuestra que el carbono orgánico es capaz de soportar la producción microbiana de ácidos orgánicos y puede persistir durante decenas de millones de años en sedimentos arcillosos de baja permeabilidad.



**Figura 10** - Datos del centro del pozo de Hilton Head que muestran la relación entre las concentraciones de Formiato, Acetato y Propionato disueltos en el agua intersticial de las zonas permeables y los lechos confinantes dentro del sistema del acuífero Black Creek (reproducido con permiso de Chapelle y Bradley, 1996).

### 3.3 Fuentes Antropogénicas de COD

Una de las características distintivas del agua subterránea en sistemas acuíferos prístinos (aquellos que no han sido afectados químicamente por actividades humanas) es que las concentraciones de COD son relativamente bajas, en el rango de 0,4 a 4,0 mg/L (~30 a ~330 µmol/L) (Regan et al., 2017). En contraste, el agua subterránea que ha sido afectada químicamente por actividades humanas frecuentemente presenta concentraciones de COD en el rango de 4,0 a 120 mg/L (~330 a ~10.000 µmol/L) (Regan et al., 2017). Debido a esta observación, las concentraciones de COD superiores a 4,0 mg/L (~330 µmol/L) se han utilizado históricamente como un indicador cualitativo de contaminación química por actividad humana (Barcelona, 1984). Diversas actividades humanas, como la disposición de agua residual, la agricultura intensiva, las actividades ganaderas, las instalaciones de almacenamiento de hidrocarburos y la disposición de disolventes industriales tienen el potencial de liberar compuestos orgánicos disueltos en el agua subterránea.

#### 3.3.1 Agricultura Intensiva

Un ejemplo de cómo la agricultura intensiva afecta las concentraciones de COD en el agua subterránea fue descrito por Thayalakumaran et al. (2015). El sitio de estudio se localiza en Queensland, Australia, en las tierras de cultivo irrigadas más productivas del país. En particular, la zona es conocida por tener los rendimientos más altos y la mejor

calidad de caña de azúcar en Australia. Estas tierras agrícolas están situadas sobre un acuífero arenoso de origen aluvial y marino. Los campos de cultivo se riegan intensivamente con agua proveniente de pozos y del río Burdekin. Así, la combinación del cultivo principal (caña de azúcar) y la rápida recarga del agua de riego percolada produce una abundancia de carbono orgánico tanto particulado como disuelto. El COD resultante ha tenido un efecto dramático en la química del agua subterránea del acuífero superficial, ya que las concentraciones de COD oscilan entre 5 y 50 mg/L (~40 a ~410  $\mu\text{mol/L}$ ), mientras que las concentraciones de oxígeno disuelto y nitrato generalmente son inferiores a 1 mg/L, y las concentraciones de hierro disuelto a menudo superan 1 mg/L. Estas condiciones reductoras tienen efectos tanto positivos como negativos en la calidad del agua subterránea. Desde una perspectiva positiva, la alta concentración de COD biodisponible genera condiciones anóxicas que fomentan la reducción de nitrato, evitando así la acumulación excesiva de nitrato en el agua subterránea. Por otro lado, estas condiciones también promueven la reducción de Fe (III), lo que resulta en altas concentraciones de hierro disuelto que pueden ocasionar problemas como la obstrucción de pozos de riego.

### 3.3.2 Ganadería Intensiva

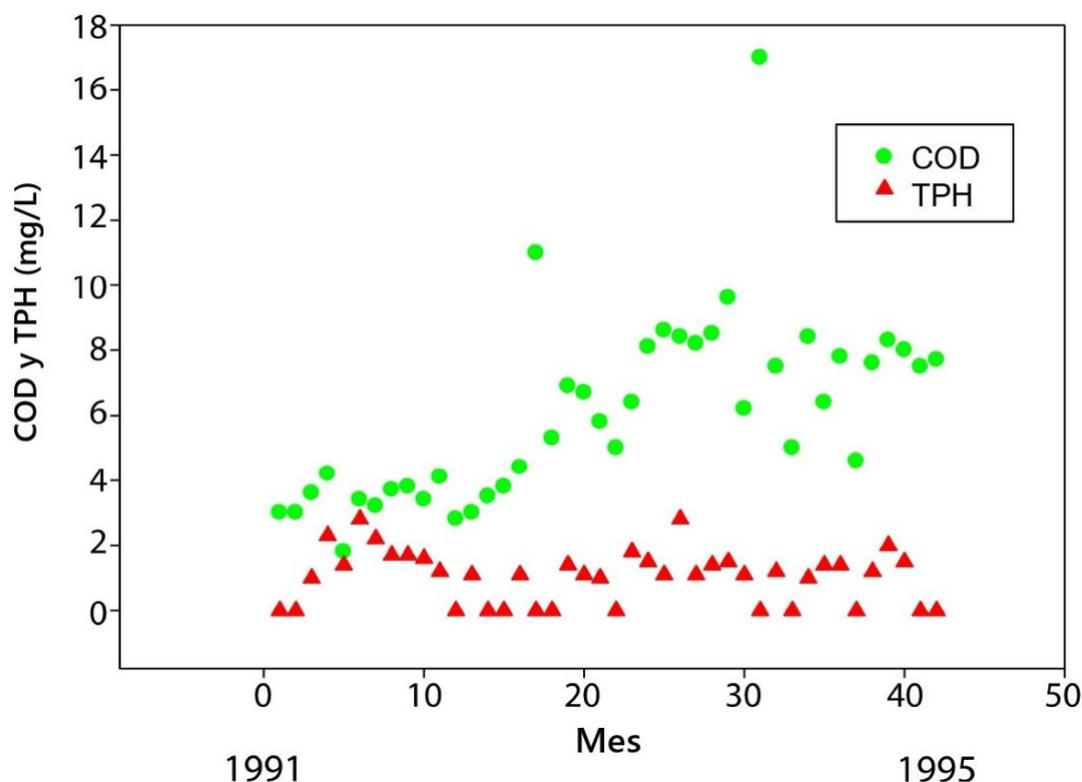
Un ejemplo de cómo las actividades de engorde de ganado en los criaderos afectan las concentraciones de COD y la química del agua subterránea fue reportado por Coote y Hore (1979). El sitio de estudio se encontraba en Ontario, Canadá, y se había utilizado como corral de engorde durante 6 años. Antes del inicio de sus actividades, el sitio había sido un corral durante los últimos 80 años. El corral de engorde medía aproximadamente 24 m x 34 m y estaba situado sobre un acuífero arenoso poco profundo, con el nivel freático cercano a 2 m por debajo de la superficie del suelo. Se instaló un sistema de pozos de muestreo poco profundos a diferentes profundidades adyacentes al corral, que se extendía 130 m aguas abajo. Como era de esperar, las concentraciones de COD a sólo dos metros aguas abajo del corral y justo por debajo del nivel freático eran altas (~700 mg/L; ~60 mmol/L), y las concentraciones de COD a 130 m aguas abajo sólo disminuyeron a 79 mg/L (6.5 mmol/L). Las concentraciones de cloruro a lo largo de la misma trayectoria de flujo disminuyeron de 664 mg/L a 79 mg/L, prácticamente en la misma proporción que las concentraciones de COD. Esto sugiere que las disminuciones en la concentración reflejan la mezcla del agua de recarga no contaminada y que la biodegradación fue menos importante. Sin embargo, los altos niveles de COD cerca del corral muestran que los corrales de engorde pueden ser una fuente significativa de COD en el agua subterránea.

### 3.3.3 Hidrocarburos Derivados del Petróleo

Un ejemplo de cómo los hidrocarburos del petróleo afectan las concentraciones de COD en el agua subterránea fue descrito por Petkewich et al. (1997). El sitio de estudio fue una instalación de almacenamiento de combustible para aviones en Hanahan, Carolina del Sur, donde se estima que se derramaron alrededor de 83,000 galones (~314,000 L) de

combustible Jet Propellant-4 de un tanque en 1975 (Vroblesky et al., 1997). Con el tiempo, se desarrolló una concentración de agua subterránea contaminada con hidrocarburos del petróleo y migró debajo de un desarrollo residencial adyacente. Se implementaron una serie de estrategias para remediar el sitio y, en 1990, se instaló un sistema de bombeo y tratamiento para recolectar el agua contaminada. Durante los siguientes cuatro años, se monitoreó la química del agua subterránea de cada uno de los 18 pozos de extracción con la finalidad de medir ciertos indicadores, incluyendo COD e hidrocarburos totales de petróleo (HTP). Las mediciones de COD incluyeron la contribución de los compuestos de HTP, sin embargo, las concentraciones de compuestos de HTP no reflejaron la influencia de COD generado naturalmente a partir de material vegetal en la superficie terrestre.

Las concentraciones de COD y de HTP medidas en el agua subterránea recolectada de uno de los pozos de extracción (EW-8) se muestran durante un período de cuatro años con **Figura 11**. Inicialmente, el agua subterránea producida por el pozo tenía concentraciones relativamente bajas de COD (3.0 mg/L; 250  $\mu\text{mol/L}$ ) y concentraciones de HTP por debajo del límite de detección (11 mg/L;  $\sim 85 \mu\text{mol/L}$ ). Esto refleja el hecho de que el pozo EW-8 se encontraba fuera de la concentración existente de agua subterránea contaminada. Sin embargo, después de iniciar el bombeo, el agua contaminada con hidrocarburos del petróleo se atrajo hacia el pozo y las concentraciones tanto de HTP como de COD aumentaron inicialmente (**Figura 11**). Con el paso del tiempo, las concentraciones de COD continuaron aumentando mientras que las concentraciones de HTP se mantuvieron estáticas en alrededor de 1.5 mg/L (125  $\mu\text{mol/L}$ ). Al final del período de monitoreo (1996), las concentraciones de COD se habían duplicado desde sus niveles iniciales ( $\sim 8 \text{ mg/L}$ ;  $\sim 670 \mu\text{mol/L}$ ), mientras que las concentraciones de HTP nuevamente estaban cerca o por debajo del nivel de detección (1 mg/L).



**Figura 11** - Concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD) e hidrocarburos totales de petróleo (HTP) medidas en el agua subterránea del pozo de extracción EW-8 entre 1991 y 1996 en la instalación de almacenamiento de combustible de Hanahan, Carolina del Sur. Los datos provienen de Petkewich et al. (1997).

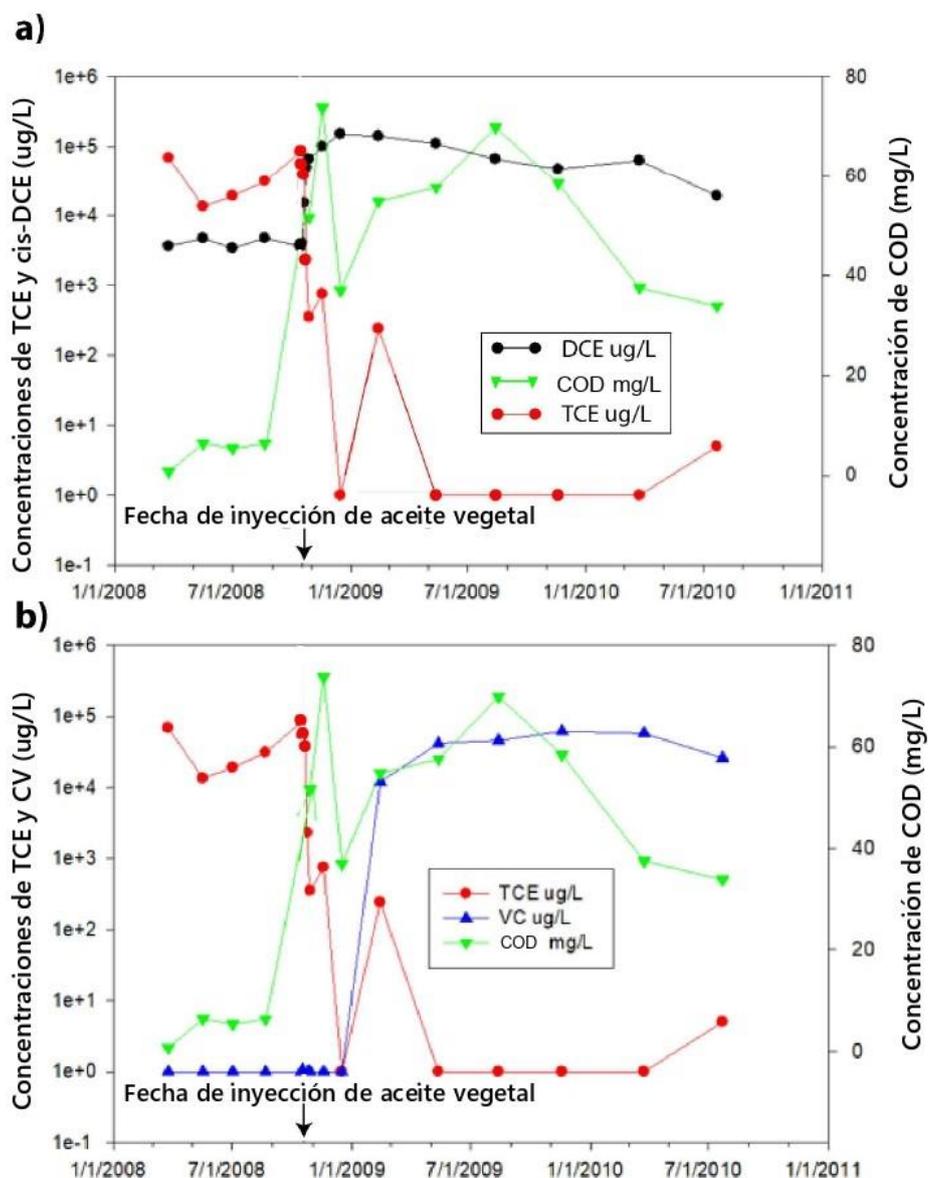
Los datos en la **Figura 11** muestran algunas tendencias interesantes que probablemente sean representativas de los procesos que ocurren en otros sitios contaminados por hidrocarburos de petróleo. El aumento de las concentraciones de COD refleja, en parte, la extracción de HTP en el pozo EW-8 (**Figura 11**) tan pronto como comenzó el bombeo. No obstante, las concentraciones relativamente bajas de HTP (1 a 2 mg/L) sostenidas a lo largo del tiempo no pueden explicar el aumento completo de las concentraciones de COD (hasta ~8 mg/L; ~670  $\mu\text{mol/L}$ ) observado. La fuente de COD presente en el agua subterránea inicialmente no contaminada eran las plantas que crecen en la superficie del suelo. Pero a medida que el bombeo atrajo HTP al pozo, la disponibilidad de una nueva fuente de carbono metabolizable (HTP) parece haber estimulado la biodegradación de HTP. Esta nueva fuente de carbono (HTP) puede haber estimulado la actividad microbiana, aumentando la producción de metabolitos microbianos (**Figura 8**) y esos metabolitos posteriormente aumentaron las concentraciones generales de COD (**Figura 11**).

### 3.3.4 Solventes Clorados

El carbono orgánico disuelto, ya sea de origen natural o agregado artificialmente al agua subterránea, puede servir como donante de electrones que impulsa la biodegradación reductiva de solventes clorados en el agua subterránea (Chapelle et al., 2012). Un ejemplo

de carbono orgánico disuelto de origen natural que impulsa la dechloración reductiva (Bradley et al., 2009) con la adición artificial de carbono orgánico disuelto que mejora el proceso, fue descrito por Bradley et al. (2012). El sitio es un antiguo Centro de Guerra Aérea Naval (NAWC, por sus siglas en inglés) ubicado en West Trenton, Nueva Jersey que está localizado sobre un lecho fracturado de esquistos y areniscas del período Triásico. En este sitio se utilizaron grandes cantidades de tricloroetileno (TCE) como refrigerante para simular temperaturas de gran altitud en pruebas de reacción de motores en el período entre 1956 y 1998. Con el paso de los años, los derrames accidentales de TCE contaminaron el acuífero subyacente, posteriormente se iniciaron esfuerzos para remediar esa contaminación en 1995 (Lacombe, 2000).

El sitio NAWC es uno de los pocos en los que se monitorearon las concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD) y etenos clorados tanto en condiciones naturales, como después de agregar COD artificial para mejorar la biodegradación. El COD natural en este sitio se genera en la zona del suelo que recubre la roca madre y se transporta al acuífero fracturado mediante la recarga percolante. El COD artificial agregado para mejorar la dechloración reductiva consistió en una solución de aceite vegetal emulsionado (EOS™) que incluía lactato de sodio (Borden et al., 2007). Algunos resultados del estudio del NAWC se muestran en la **Figura 12**.



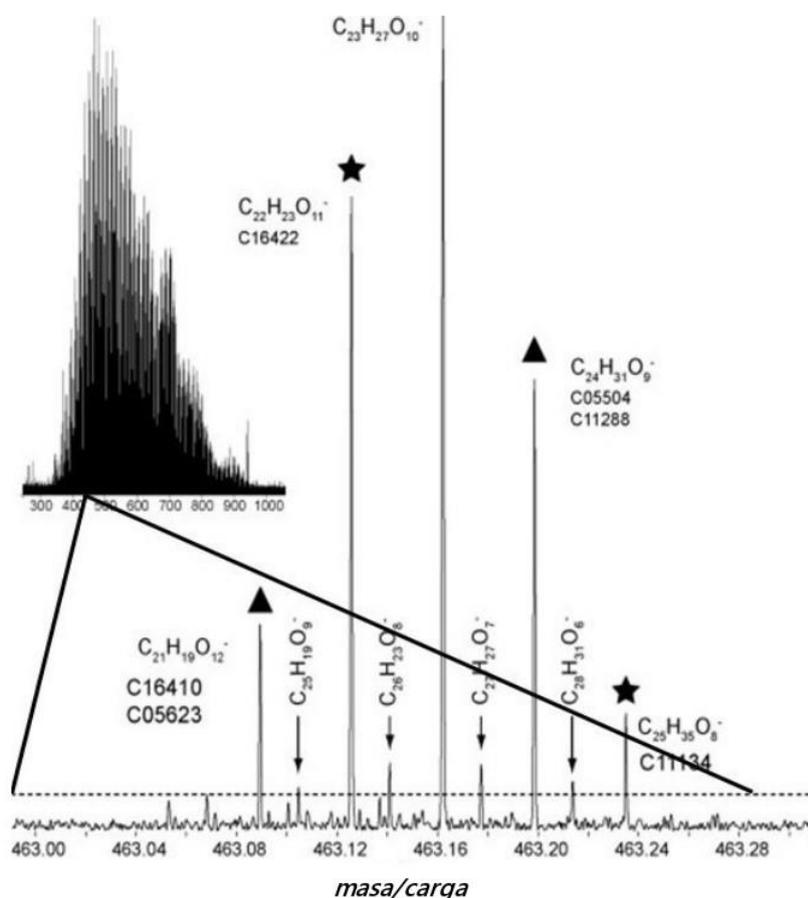
**Figura 12** - Concentraciones de a) TCE, cis-DCE y COD y b) TCE, VC y COD en el sitio NAWC en el pozo BR-36 antes y después de la biorremediación utilizando aceite vegetal emulsionado.

Antes de octubre de 2008, el COD natural generado en la zona del suelo era el único donante de electrones que respaldaba la degradación de eteno clorado. Ese COD natural (~5 a 10 mg/L; ~400 a ~800  $\mu\text{mol/L}$ ) favorecía la dechloración reductora de TCE (~5,000  $\mu\text{g/L}$ ), como se indica por las altas concentraciones (~4,000  $\mu\text{g/L}$ ) de dicloroetano cis (cis-DCE), el primer producto de degradación del TCE (**Figura 12a**). Sin embargo, las concentraciones de cloruro de vinilo (CV), que es producto de degradación del cis DCE, eran inferiores a 20  $\mu\text{g/L}$ , esto sugería que el COD natural, aunque es capaz de impulsar la dechloración reductora del TCE, tenía menos capacidad para impulsar la dechloración del cis-DCE. Después de agregar la solución de aceite vegetal emulsionado con lactato de sodio, las concentraciones más altas de COD (~40 a 60 mg/L; ~3,300 a 5,000  $\mu\text{mol/L}$ ) provocaron un aumento en las concentraciones tanto de cis-DCE (**Figura 12a**) como de CV (**Figura 12b**), al

tiempo que reducían las concentraciones de TCE. Estos estudios demuestran que tanto el COD natural como el agregado artificialmente pueden impulsar la dechloración reductora en agua subterránea contaminada con etenos clorados.

## 4 Química Orgánica del COD

Una dificultad fundamental para comprender las propiedades químicas del COD de origen natural es que es químicamente complejo. Hay miles de combinaciones de grupos de carbono orgánico (moléculas orgánicas que pueden combinarse para formar moléculas orgánicas más grandes) presentes en el COD, incluyendo quinonas, fenoles, catecoles, aminoácidos y azúcares. Longnecker y Kujawinski (2011), por ejemplo, utilizaron una técnica analítica llamada ionización por electrospray acoplada a la espectrometría de masas de resonancia ciclotrónica de transformada de Fourier (ESI FT-ICR MS) para examinar el COD presente en el agua subterránea. La **Figura 13** muestra los miles de picos (restos o *moieties* individuales) encontrados en una muestra de COD de agua subterránea, ilustrando su complejidad composicional. Esta complejidad, a su vez, limita la utilidad del análisis químico directo para comprender las propiedades del COD. Por esta razón, los estudios tanto del agua subterránea como del agua superficial han utilizado históricamente métodos analíticos indirectos para caracterizar las propiedades del COD.



**Figura 13** - Espectros de masas en modo de ionización negativa ESI FT-ICR MS del COD del agua subterránea que ilustra su complejidad composicional. Reproducido con permiso de Longnecker y Kujawinski (2011).

## 4.1 Ácidos Húmicos y Fúlvicos

El primer método indirecto utilizado para caracterizar el COD se basó en la composición de ácidos húmicos y fúlvicos, como se ha discutido anteriormente. Artinger et al. (2000) proporcionaron un ejemplo de cómo la cuantificación de ácidos húmicos y fúlvicos se puede utilizar para caracterizar el COD en agua subterránea. Este estudio recopiló 35 muestras diferentes de agua subterránea de cuatro sistemas acuíferos diferentes en Alemania. Debido a las bajas concentraciones de COD encontradas, fue necesario concentrar el COD mediante adsorción en resinas XAD-8, según lo descrito por Thurman (1985). Estas muestras evidenciaron las bajas concentraciones de COD típicamente observadas en el agua subterránea (0.1 a 2 mg/L; ~8.3 a ~170  $\mu\text{mol/L}$ ), mientras que los ácidos húmicos constituían un porcentaje relativamente bajo del COD total (< 10 por ciento). Por otro lado, los ácidos fúlvicos representaban hasta el 80% del COD total en el agua subterránea de bajo contenido de COD, esto es consistente con la mayor solubilidad de los ácidos fúlvicos. En contraste, en el agua subterránea que contenía mayores concentraciones de COD (10 a 100 mg/L; ~830 a ~8,300  $\mu\text{mol/L}$ ), los ácidos húmicos representaban un porcentaje mucho mayor del COD total (> 50 por ciento). Se han encontrado resultados similares en otros sistemas de agua subterránea. En general, las mayores cantidades de ácidos húmicos están asociadas con mayores concentraciones generales de COD.

## 4.2 Fracciones Hidrófilas, Hidrófobas y Neutras del COD

Un procedimiento más avanzado, derivado de la dicotomía húmica/fúlvica, se denomina «análisis de fraccionamiento del carbono orgánico disuelto» (Leenheer y Huffman, 1979). En este método, el COD se concentra primero en resinas XAD-8 y se separa en fracciones hidrofóbicas e hidrofílicas mediante desorción selectiva utilizando eluyentes ácidos y básicos. A su vez, esas dos fracciones se separan en fracciones ácidas, básicas y neutras, lo que da un total de seis fracciones. Este método de análisis se utilizó para caracterizar la composición del agua del suelo y del agua subterránea en una cuenca forestal de las montañas Adirondack en Nueva York (Cronan y Aiken, 1985). Sus resultados mostraron, por primera vez, que el COD del agua subterránea estaba dominado por ácidos hidrofílicos e hidrofóbicos, con una menor contribución de bases y compuestos orgánicos neutros. Esta tecnología de fraccionamiento ha seguido evolucionando y todavía se utiliza para caracterizar el COD en sistemas de agua subterránea y agua superficial (Show et al., 2004; Ratpukdi et al., 2009).

Se han utilizado modificaciones de esta metodología de fraccionamiento para caracterizar el COD en diversos sistemas acuíferos. Hendry y Wassenaar (2005) describieron un estudio del COD en agua contenida en poros de un sistema acuífero profundo y confinado localizado al oeste de Canadá. Centrarón su estudio en las fracciones de alto peso molecular (HMW, por sus siglas en inglés) y bajo peso molecular (LMW, por

sus siglas en inglés) del COD, así como en sus composiciones isotópicas de carbono-13 y carbono-14. Los resultados mostraron una disminución sistemática de las concentraciones de COD y de las fracciones HMW y LMW con la profundidad (42 m) en el agua intersticial del material del lecho confinado. También mostraron una disminución sistemática en el  $\delta^{13}\text{C}$  y la actividad de  $^{14}\text{C}$  con la profundidad, lo que sugiere que el COD observado se derivó del carbono orgánico del suelo de época Holocena (~10,000 años BP [Antes del presente]) y de agua intersticial más antigua (15,000 años BP).

### 4.3 Composición Elemental del COD

Otro método para caracterizar el COD en agua subterránea (Artinger et al., 2000; Murphy et al., 1989) es mediante análisis químico directo. Los análisis reportados de agua subterránea muestran que el COD típicamente está compuesto por carbono (50 a 58 %), oxígeno (33 a 42%), hidrógeno (4.4 a 6%), azufre (1.6 a 4.5%) y nitrógeno (0.5 a 2%). Sin embargo, no siempre está claro el valor de la composición elemental para comprender las fuentes e historia diagenética del COD. Artinger et al. (2000) compararon las diferencias en la composición elemental entre un agua subterránea joven aeróbica muestreada de un acuífero de origen glaciar (Múnich) y un agua subterránea más antigua anaeróbica muestreada de un acuífero de arenisca de edad triásica (Franconia) en Alemania. Las concentraciones de COD en el agua subterránea de Múnich fueron más altas (0.6 a 0.9 mg/L; 50 a 75  $\mu\text{mol/L}$ ) que en el agua subterránea de Franconia (0.1 a 0.5 mg/L; ~8 a ~40  $\mu\text{mol/L}$ ). Empero, no hubo diferencias drásticas en la composición elemental. El contenido de carbono del COD fue ligeramente mayor en el COD de Franconia ( $56.3 \pm 2.1\%$ ) en comparación con el COD de Múnich ( $52.2 \pm 0.6\%$ ). De manera similar, el contenido de hidrógeno del COD de Franconia ( $6.1 \pm 0.5\%$ ) fue ligeramente mayor que en el COD de Múnich ( $4.4 \pm 0.2\%$ ), pero es poco probable que esas diferencias sean estadísticamente significativas. El contenido de oxígeno tanto en el COD de Franconia como en el de Múnich fue prácticamente idéntico (~37%). Debido a las diferencias en la edad del agua subterránea y en los tipos de acuíferos, se podrían haber esperado más diferencias en la composición elemental, en cambio, eso no fue observado.

Murphy et al. (1989), en un estudio del sistema de acuíferos del río Milk en Canadá, mostraron una disminución general en las concentraciones de COD a lo largo del gradiente hidrológico regional (de ~6 a 1.5 mg/L; es decir, 500 a 125  $\mu\text{mol/L}$ ). Por lo que, no hubo un cambio sistemático en el contenido de carbono del COD (~56%), ni en el contenido de hidrógeno (~6.5%) entre el agua subterránea aguas arriba y aguas abajo, aunque hubo una ligera disminución en el contenido de oxígeno entre las muestras de COD aguas arriba (~35%) y aguas abajo (~31%). En cualquier caso, la utilidad de emplear la composición elemental global para caracterizar el COD en agua subterránea sigue siendo una pregunta abierta.

Recientemente y por medio de la utilización de procedimientos analíticos más sofisticados para el estudio elemental del COD, se ha demostrado un mayor potencial (McDonough et al., 2020). Mediante la utilización de una combinación de cromatografía líquida con detección de carbono orgánico (LC-ODC) y espectrometría de masas de resonancia ciclotrónica de transformada de Fourier (FT-ICR MS) en modo de ionización por electrospray en negativo, el Centro de Investigación Connected Waters Initiative en Sídney, Australia ha demostrado cómo el carácter elemental del COD en un acuífero costero poco profundo varía temporal y espacialmente dependiendo de los eventos de precipitación atmosférica. Estas variaciones detectadas recientemente, es muy probable que se observen también en otros sistemas de agua subterránea.

#### 4.4 C-13 RMN en Estado Sólido

El isótopo estable del carbono  $^{13}\text{C}$  posee la interesante característica de tener un «espín nuclear», una propiedad que es análoga al espín de los electrones. El carbono-12 ( $^{12}\text{C}$ ) es el isótopo más común del carbono y carece de espín nuclear. Debido al espín nuclear, los átomos de  $^{13}\text{C}$  se comportan de manera similar a un pequeño imán de barra, mientras que los átomos de  $^{12}\text{C}$  no lo hacen. En ausencia de un campo magnético, los átomos de  $^{13}\text{C}$  están orientados al azar, al igual que los átomos de  $^{12}\text{C}$ , pero cuando se aplica un campo magnético, los átomos de  $^{13}\text{C}$  se alinean paralelos a ese campo, ya sea con el espín alineado o en oposición, mientras que los átomos de C-12 no se ven afectados por el campo magnético.

Si una muestra de carbono se somete a un campo magnético de fuerza creciente, en algún momento todos los átomos de  $^{13}\text{C}$  se alinearán con ese campo, este punto es conocido como resonancia. No obstante, debido a que los átomos de carbono forman enlaces químicos con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y otros átomos de carbono, la naturaleza de esos enlaces determina cuándo se logra la resonancia para cada átomo de carbono individualmente. Por lo tanto, al colocar una muestra de compuestos de carbono mixtos en un campo magnético y registrar los niveles de energía en los que los átomos de  $^{13}\text{C}$  alcanzan la resonancia, es posible deducir algunas de las propiedades químicas de los compuestos de carbono presentes. Esa técnica analítica se conoce como resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  o resonancia magnética nuclear de carbono-13. Esta es una de las técnicas analíticas que se han utilizado para investigar las propiedades químicas del COD en el agua subterránea (Aiken et al., 1985; Grón et al., 1996; Murphy et al., 1989; Aravena et al., 2004). Si bien el principio subyacente de la resonancia magnética nuclear con los átomos de  $^{13}\text{C}$  actuando como pequeños imanes alineándose con un campo magnético es fácil de entender, la física detrás del aprovechamiento de esas propiedades es bastante compleja. Además, el  $^{12}\text{C}$  no magnético representa el 98.9% de todos los átomos de carbono, por lo que la resonancia magnética nuclear se aplica sólo a una minoría del carbono presente, esto a su vez reduce la efectividad del método.

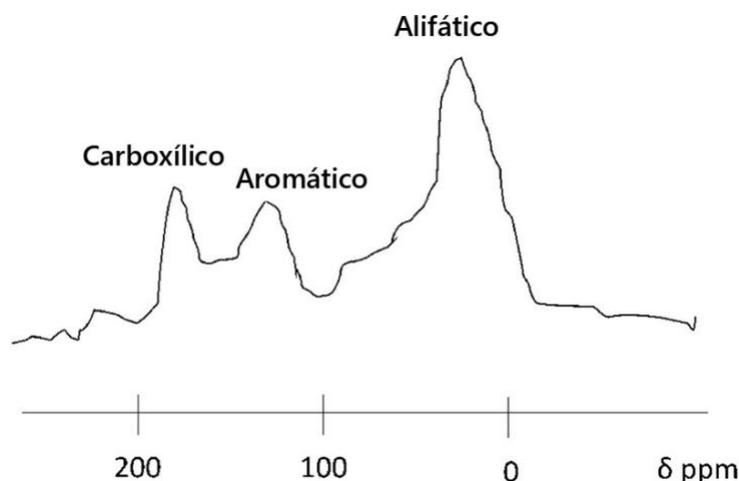
La técnica de RMN que se ha utilizado más para estudiar el COD en el agua subterránea (Aiken et al., 1985; Grón et al., 1996; Aravena et al., 2004) se conoce como giro de ángulo mágico de polarización cruzada en estado sólido (CP/MAS). El primer paso en este procedimiento es recolectar muestras sólidas de carbono (de ahí el término «estado sólido»). Esto se puede hacer mediante la precipitación de las fracciones de ácidos húmicos y/o fúlvicos del COD a pH bajo, seguido de secado. Puede ser necesario utilizar hasta cien litros de agua subterránea para obtener suficientes ácidos húmicos o fúlvicos para el análisis de RMN en estado sólido. Después, estas muestras se empaquetan firmemente en rotores que luego se hacen girar a velocidades de 1 a 35 kHz en un espectrómetro. El giro en el ángulo mágico introduce un movimiento artificial al colocar el eje del rotor de muestra en el ángulo mágico ( $54.74^\circ$ ) con respecto a un campo magnético externo. Esta técnica proporciona una forma de obtener espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN en estado sólido cuantificables de materiales orgánicos con una relación de señal de ruido aceptable. A medida que aumenta la intensidad del campo magnético, se registra en el eje y el número de átomos de  $^{13}\text{C}$  que alcanzan la resonancia como un espectro. Debido a que los diferentes grupos funcionales de  $^{13}\text{C}$  alcanzan resonancias a diferentes intensidades de campo, es posible estimar la abundancia relativa de esos grupos funcionales cuantificando el área bajo la curva espectral.

Un ejemplo de cómo se ha utilizado la  $^{13}\text{C}$ -RMN para caracterizar el COD en el agua subterránea fue proporcionado por Aravena et al. (2004). Estos investigadores estaban estudiando el acuífero de Alliston, un acuífero regional confinado al sur de Ontario, Canadá. El acuífero es de origen glaciar y está compuesto por lenticulas de arena y grava confinadas por espesas arcillas glaciares y por debajo se conforma de rocas sedimentarias paleozoicas. La química del agua subterránea del acuífero Alliston se caracteriza por concentraciones relativamente altas de COD (~10 mg/L) y altas concentraciones de metano disuelto (~20 mg/L). Estas altas concentraciones de COD permitieron extraer suficientes ácidos fúlvicos en fase sólida de aproximadamente 100 litros de agua subterránea para el análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN en estado sólido.

Algunos de los resultados reportados por Aravena et al. (2004) se muestran en la **Figura 14**. Estos resultados indican la abundancia relativa de grupos carboxilo (COOH), estructuras aromáticas (anillos de carbono) y carbono alifático (cadenas de carbono) presentes en el COD. Se debe tener en cuenta que la escala horizontal tiene un valor cero. Ese punto cero es donde se logra la resonancia de los átomos de  $^{13}\text{C}$  en el tetrametilsilano (TMS), que sirve como estándar con el cual se pueden comparar las características de resonancia de otros compuestos. En este estudio, los resultados indican que la fracción de ácido fúlvico del COD está dominada por carbono alifático (~65%), con cantidades menores de carbono aromático (~25%) y carbono carboxilo (~10%).

La proporción relativa de carbono alifático, aromático y carbono carboxilo en la fracción de ácido fúlvico del COD (**Figura 14**) parece variar entre diferentes sistemas hidrológicos. En un estudio de tres acuíferos de origen marino marginal en Dinamarca

(Grón et al., 1996), el carbono aromático predominaba (51%) en el COD de un acuífero (acuífero Fjand). En contraste, el COD de otros dos acuíferos (acuíferos Skagen y Tuse) estaba compuesto principalmente de carbono alifático (51%). Estas diferencias observadas probablemente reflejan los materiales fuente (marinos versus terrestres) para el COD, así como su historia diagenética.



**Figura 14** - Un ejemplo de un espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN que muestra una abundancia relativa aproximada de carbono carboxílico, aromático y alifático presente en la fracción de ácido fúlvico del COD. Los datos son de Aravena et al. (2004).

#### 4.5 Absorción UV

En gran medida el color parduzco asociado cierta agua subterránea y superficial de origen natural se debe a la presencia de COD, ya que algunos componentes del COD son capaces de absorber la luz ultravioleta (UV) y visible (V) lo que confiere el color parduzco. Este COD que produce color se denomina cromóforo o cCOD.

La capacidad de absorción de radiación por compuestos como cCOD depende de la estructura electrónica del compuesto. En el caso de la radiación UV cercana ( $\gamma = 200$  a  $380$  nm), las moléculas orgánicas conjugadas (aquellas con electrones deslocalizados como los presentes en el benceno) tienen las mayores absorciones de UV. Debido a que las sustancias húmicas presentes en el COD se caracterizan por cadenas de átomos de carbono aromáticos alternados con enlaces simples y dobles, tienen electrones deslocalizados y pueden absorber radiación UV. La absorción de radiación UV por el COD natural generalmente es proporcional a su concentración. Por esta razón, la absorción a  $254$  nm se utiliza a menudo en la industria del tratamiento del agua como un parámetro sustituto de las concentraciones de COD. No obstante, debido a que el contenido aromático del COD puede variar significativamente entre diferentes sistemas de agua subterránea, este enfoque generalmente no es útil en los estudios.

La variación de la absorción UV entre sistemas hidrológicos se ilustra en la **Figura 15** y **Figura 16**. La **Figura 15** muestra las ubicaciones de ocho sistemas acuíferos

diferentes ubicados en todo Estados Unidos de América (Chapelle et al., 2016). Las muestras de los sitios en Carolina del Sur mostraron concentraciones de COD que oscilaron entre < 0.1 a 5.6 mg/L (< 8 hasta 430  $\mu\text{mol/L}$ ) y valores del coeficiente de absorción a 254 nm,  $a_{\gamma 254}$ , que van desde cero hasta 420  $\text{m}^{-1}$ . El cálculo de  $a_{\gamma 254}$ , a partir de la absorción UV medida se presenta en la Ecuación 1.

$$a_{\gamma 254} = 2.303 A_{\gamma} / r \quad (1)$$

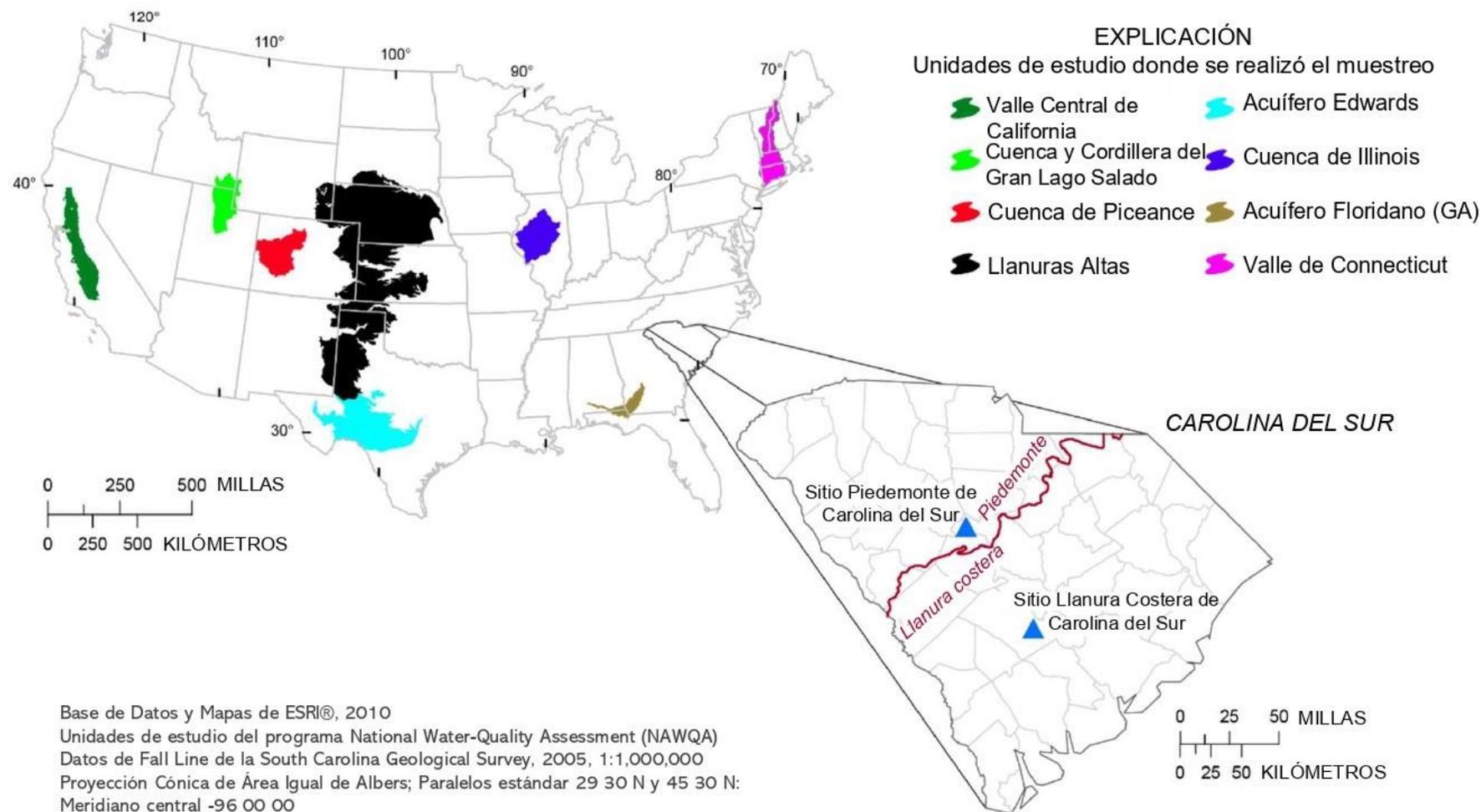
dónde:

$a_{\gamma}$  = coeficiente de absorción ( $\text{L}^{-1}$ )

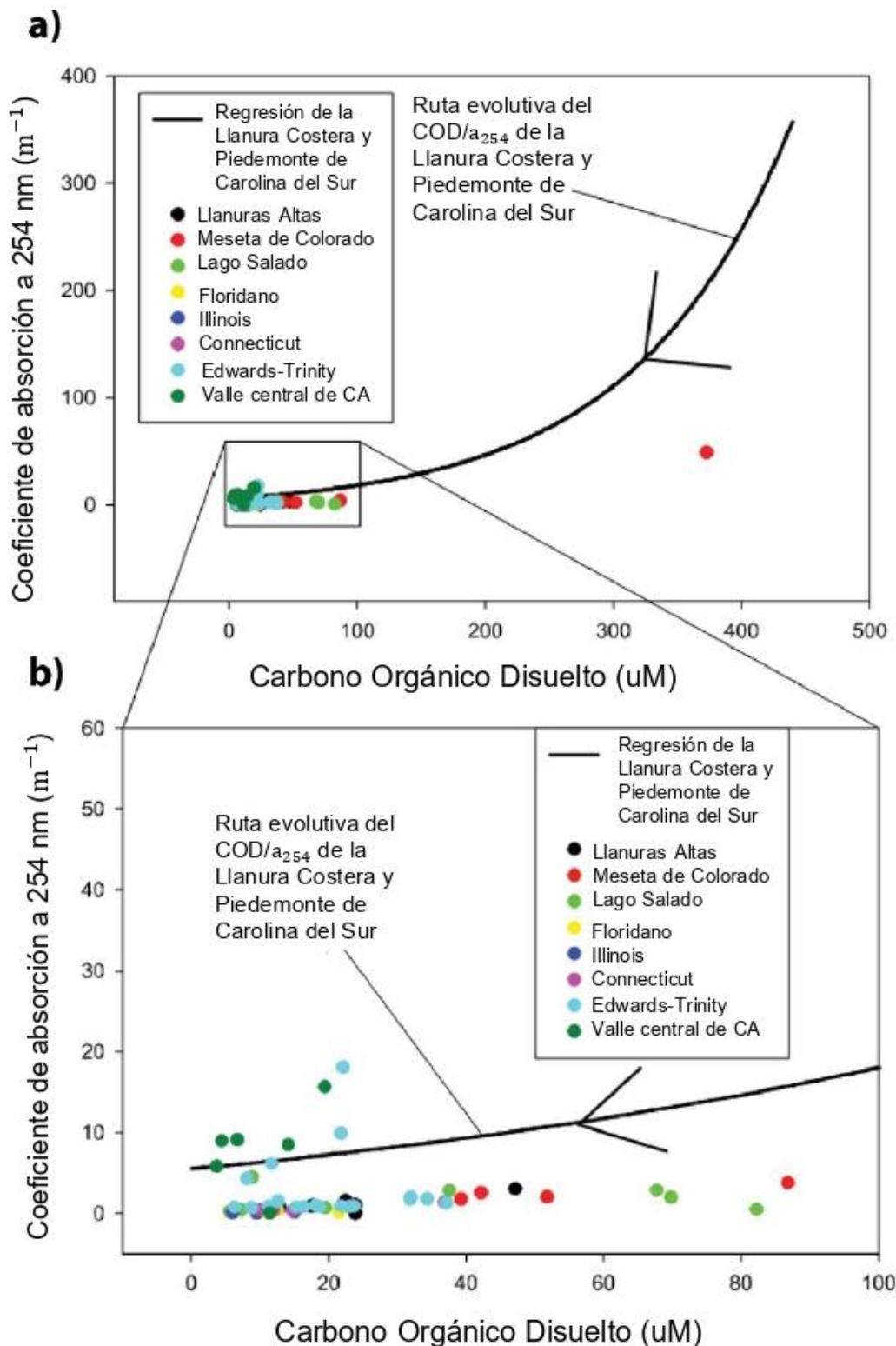
$A_{\gamma}$  = absorción UV medida a 254 nm (adimensional)

$r$  = longitud de la trayectoria (L)

El uso de coeficientes de absorción refleja el hecho de que las absorciones bajas, típicas de la mayoría del agua subterránea se miden utilizando un *cuvette* de 10 cm de longitud de trayectoria, mientras que las muestras de absorciones más alta se miden utilizando un *cuvette* de 1 cm de longitud de trayectoria. Las muestras de Carolina del Sur se utilizaron para delinear cómo las concentraciones de COD variaban en relación con  $a_{\gamma 254}$  y la «trayectoria COD/ $a_{\gamma 254}$ ». Se compararon las concentraciones de COD y los valores de  $a_{\gamma 254}$  de otros siete sistemas acuíferos en los Estados Unidos de América, cuyos resultados se muestran en la **Figura 16**.



**Figura 15** - Ubicaciones de los sitios del Piedemonte de Carolina del Sur y de la Llanura Costera de Carolina del Sur, así como las localizaciones de los ocho principales acuíferos de los Estados Unidos. Reproducido con permiso de Chapelle y et al. (2016).



**Figura 16** - Concentraciones de COD y coeficientes de absorción de UV para ocho sistemas acuíferos de EUA representados en función de: a) la trayectoria de evolución de COD/ $a_{254}$  exhibida por los acuíferos del Piedemonte y la Llanura Costera de Carolina del Sur para el rango de concentración de 1 450  $\mu M$  ( $\mu mol/L$ ); y b) para el rango de concentración de 1 100  $\mu M$ . Reproducido con permiso de Chapelle y et al. (2016).

La **Figura 16** ilustra varias características importantes de la absorción UV en agua subterránea. En primer lugar, las muestras de Carolina del Sur provenían de agua subterránea relativamente joven, con tiempos de residencia de diez años o menos. En contraste, la mayoría del agua subterránea de los otros siete acuíferos mostraron tiempos de residencia superiores a 50 años y los coeficientes de absorción se ubican por debajo de la trayectoria  $COD/a_{\gamma 254}$  de Carolina del Sur. Esto es consistente con la expectativa de que los procesos de biodegradación y sorción eliminan intrínsecamente el cCOD de los sistemas de agua subterránea. La **Figura 16** también ilustra otra característica de la absorción UV que debe tenerse en cuenta al aplicarla al agua subterránea, si bien la mayoría de las muestras de los siete acuíferos se encuentran por debajo de la trayectoria  $COD/a_{\gamma 254}$  de Carolina del Sur, un grupo de muestras del Valle Central de California y del acuífero Edwards/Trinity en Texas se ubica en o por encima de la curva de Carolina del Sur. Estas muestras se caracterizan por concentraciones de nitrato que superan los 10 mg/L, y el nitrato, al igual que el cCOD absorbe radiación UV. El hierro ferroso disuelto también absorbe radiación UV (Weishaar et al., 2003). Por esas y otras razones (contenido aromático del COD), la absorción UV a menudo no es un sustituto útil para las concentraciones de COD en los sistemas de agua subterránea.

Un uso importante de las mediciones de absorción UV en los estudios de agua subterránea es que proporcionan una indicación de la composición aromática del cCOD. Weishaar et al. (2003) han demostrado utilizando una combinación de mediciones de absorción UV y mediciones de  $^{13}\text{C}$ -RMN en estado sólido, que la aromaticidad del COD es directamente proporcional a su absorción ultravioleta específica (*SUVA*, por sus siglas en inglés), según se define en la Ecuación 2.

$$SUVA_{254} = A_{254}/[DOC] \quad (2)$$

dónde:

$SUVA_{254}$  = absorción ultravioleta específica a 254 nm (adimensional)

$A_{254}$  = absorción a 254 nm en unidades de metro inverso ( $\text{L}^{-1}$ )

$COD$  = Concentración de COD en unidades de miligramos por Litro (mg/L)

Porque la biodisponibilidad del COD disminuye a medida que aumenta su composición aromática,  $SUVA_{254}$  puede proporcionar un indicador de la biodisponibilidad del COD.

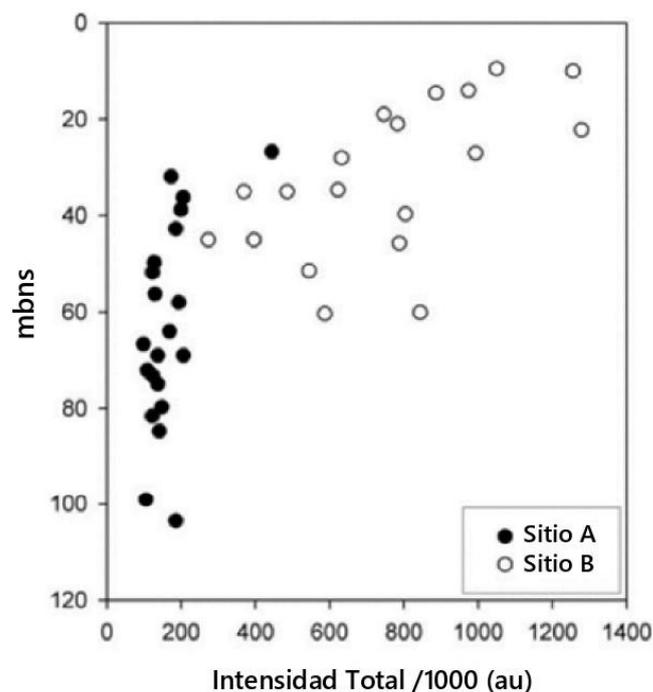
## 4.6 Espectroscopia de Fluorescencia

Espectroscopia de fluorescencia (también conocida como fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra de COD. Implica el uso de un haz de luz, generalmente de luz ultravioleta, que excita los electrones en las moléculas de compuestos orgánicos y provoca que estos emitan luz a una longitud de onda diferente, regularmente, pero no en

todos los casos, luz visible. A concentraciones bajas de COD, típicas del agua subterránea, la intensidad de fluorescencia generalmente será proporcional a la concentración del fluoróforo, es decir, la parte del COD que flúoresce. A diferencia de la espectroscopia UV/visible, los espectros «estándar» independientes del dispositivo no se obtienen fácilmente, varios factores influyen y distorsionan los espectros, y se requieren correcciones para obtener espectros «verdaderos», es decir, independientes del dispositivo. Esto complica el uso de la espectroscopia de fluorescencia para su aplicación en el agua subterránea.

Un ejemplo de cómo se ha aplicado la espectroscopia de fluorescencia a dos acuíferos hidrológicamente diferentes en el Reino Unido fue presentado por Lapworth et al. (2008). Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia *Varian™ Cary Eclipse* para el análisis de fluorescencia. Las longitudes de excitación (Ex) se establecieron entre 200 y 400 nm con un ancho de banda de 5 nm, y las longitudes de emisión (Em) se establecieron entre 250 y 500 nm con un ancho de banda de 2 nm. Los resultados se introdujeron en lo que se conoce como una matriz de excitación-emisión (EEM) con la longitud de excitación (nm) en el eje x, la longitud de emisión (nm) en el eje y, y la intensidad de fluorescencia (au) en el eje z. La fluorescencia total se determina sumando la intensidad en toda la EEM después de enmascarar picos interferentes como los del agua (Lapworth et al., 2008).

Se eligieron dos sitios de estudio que extraen agua de las areniscas del Permo-Triásico para este estudio, uno es la Formación de Penrith en Cumbria y otro en la Formación de Sherwood en South Yorkshire. Ambos acuíferos son suministros de agua potable regionalmente importantes, pero tienen configuraciones hidrogeológicas contrastantes. La Formación de Penrith es no confinada y se recarga localmente directamente por precipitación atmosférica. En cambio, la Formación de Sherwood consta de múltiples acuíferos confinados y no confinados cuya fuente principal de recarga no es el agua meteórica directa. Ambos sitios de estudio tienen condiciones de oxidación basadas en las concentraciones de oxígeno disuelto, por lo tanto, no se esperan cambios en la fluorescencia debido a gradientes de rédox cambiantes. Se observaron diferencias claras en los perfiles de fluorescencia de los dos acuíferos (**Figura 17**).



**Figura 17** - Cambios en la fluorescencia total con la profundidad en la Formación de Penrith (sitio A) y la Formación de Sherwood (sitio B). La profundidad se expresa en metros por bajo el nivel del suelo (mbns).

En primer lugar, la intensidad total del COD de Penrith fue mucho menor que la del COD de Sherwood. En segundo lugar, la intensidad total del COD de Sherwood disminuyó inicialmente con la profundidad del pozo y luego se mantuvo relativamente constante. En contraste, la intensidad total del COD de Penrith disminuyó de manera más gradual con la profundidad del pozo. ¿Qué podría explicar estas diferencias observadas? Una posibilidad es el uso del suelo. La Formación de Penrith se encuentra en un entorno rural, mientras que la Formación de Sherwood se encuentra en un entorno suburbano. Otra posibilidad es que existan diferencias en las concentraciones de COD basadas en la fuerte correlación observada entre la intensidad y las concentraciones de COD ( $r^2$  of 0.58,  $p = 0.05$ ). También es posible que las diferencias en el entorno hidrológico (confinado versus no confinado) puedan afectar las propiedades fluorescentes del COD. Por último, las diferencias en la litología entre las diferentes areniscas podrían explicar las disparidades. Por lo tanto, si bien la espectroscopia de fluorescencia puede revelar diferencias espaciales y temporales en las propiedades fluorescentes del COD en el agua subterránea, determinar el significado y/o causas de esas diferencias es difícil.

## 5 Procesos Químicos y Biológicos que Controlan las Concentraciones de COD

Las concentraciones de COD en los sistemas de agua subterránea se ven afectadas por numerosos procesos químicos, que incluyen la adsorción, desorción, biodegradación, biosíntesis por microorganismos y una variedad de interacciones con la mineralogía del acuífero. En general, estos procesos tienden a eliminar el COD a medida que el agua subterránea fluye aguas abajo, alejándose de las áreas de recarga. El hecho de que aún se encuentren concentraciones medibles de COD en el agua subterránea que ha viajado cientos de kilómetros en el subsuelo refleja las muchas fuentes potenciales de COD autóctono que se discutieron en la Sección 3.2, *Fuentes Autóctonas de COD*. Esta sección brinda una visión general de varios procesos químicos y biológicos que afectan las concentraciones de COD en los sistemas de agua subterránea.

### 5.1 Sorción y Desorción

La sorción es el resultado de varios procesos mediante los cuales una sustancia se une química o físicamente a otra. En el caso del COD en el agua subterránea, los sólidos del acuífero de diversas composiciones (por ejemplo, arena de cuarzo, piedra caliza, granitos) forman el material sólido al que las moléculas de COD en solución acuosa pueden unirse. Existen muchos tipos posibles de procesos de sorción para el COD, pero se pueden clasificar en tres categorías apenas definidas: física, química y electrostática. Los procesos de sorción física implican la atracción dipolar entre las moléculas de sorbato y sorbente. Los enlaces relativamente débiles asociados con la sorción física a menudo se amplifican en el caso de las moléculas hidrofóbicas debido a su tendencia a abandonar la fase acuosa. Las interacciones químicas implican enlaces covalentes y enlaces de hidrógeno que unen el COD a los sólidos del acuífero. Por último, las interacciones electrostáticas involucran fuerzas ión-ión e ión-dipolo que unen el COD a los sólidos del acuífero. En el caso del COD, la sorción generalmente refleja la contribución simultánea de dos o más de estos mecanismos debido a que el carácter no polar o polar del COD puede variar según el material de origen y el grado de biodegradación al que haya sido sometido.

### 5.2 Biodegradación del COD

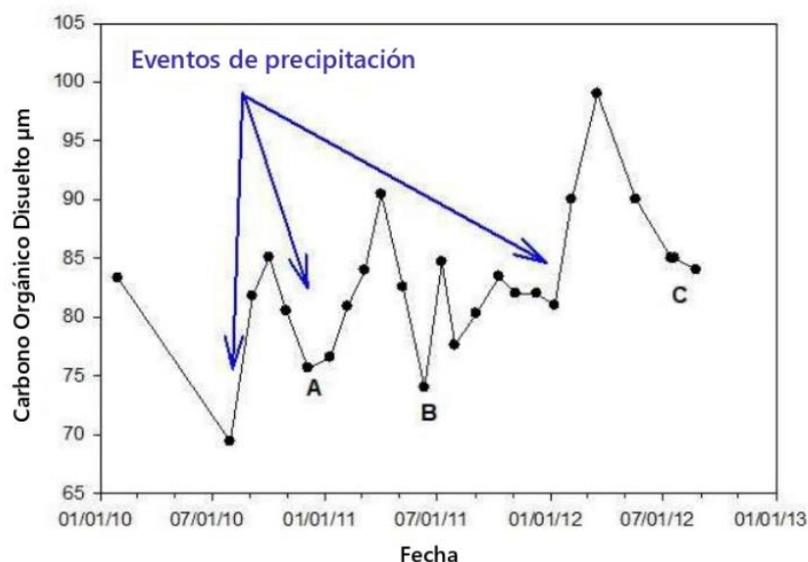
El COD producido tanto por fuentes alóctonas como autóctonas está sujeto a procesos de biodegradación inmediatamente al ingresar a los sistemas de suelo o agua subterránea. Estos procesos de biodegradación apoyan a las extensas y diversas poblaciones microbianas que se encuentran en estos ambientes. En los sistemas de agua subterránea, estas poblaciones microbianas se encuentran predominantemente unidas a las superficies de los granos minerales, lo que puede indicar que la adsorción del COD en esas superficies facilita los procesos continuos de biodegradación. Si ese es el caso, entonces la

eliminación del COD del agua subterránea mediante los procesos de sorción y biodegradación está efectivamente relacionada.

### 5.2.1 Cinética de Adsorción y Biodegradación del COD en Sistemas de Agua Subterránea

Los sistemas de agua subterránea tienen una alta capacidad para eliminar el COD de la solución. Un ejemplo impactante proviene del acuífero Floridan en el sur de Georgia, EUA (McConnell y Hacke, 1993). El acuífero se recarga a través de sumideros de agua con alto contenido de COD proveniente del río Withlacoochee, el cual está conformado por agua residual. Esta agua tiene una concentración mediana de carbono orgánico total (COT) de  $1,200 \mu\text{mole/L}$  ( $16 \text{ mg/L}$ ) y un color mediano de 110 unidades de cobalto-potasio (PCU, por sus siglas en inglés). Sin embargo, a menos de doscientos metros de la zona de recarga, las concentraciones de COT en el agua subterránea se reducen a menos de  $300 \mu\text{mole/L}$  ( $3.9 \text{ mg/L}$ ) y el color disminuye proporcionalmente. Para cuando la concentración de agua proveniente del río ha sido transportada 10 kilómetros aguas abajo en el acuífero, las concentraciones de COD han disminuido por debajo de  $80 \mu\text{moles/L}$  ( $1 \text{ mg/L}$ ) y el color desaparece por completo ( $<1 \text{ PCU}$ ). Esto demuestra que el acuífero Floridan tiene una capacidad sustancial para atenuar las concentraciones de COD, capacidad que refleja tanto procesos de adsorción como de biodegradación. Esto implica que la cinética de eliminación del COD es relativamente rápida.

En algunos casos, es posible cuantificar la cinética de eliminación del COD en sistemas de agua subterránea debido a los procesos combinados de adsorción y biodegradación. Un ejemplo de cómo se puede cuantificar la cinética de eliminación del COD se presentó en el estudio de Chapelle et al. (2016). El acuífero de este estudio es un acuífero cristalino del piedemonte en Carolina del Sur, EUA que se recarga con agua infiltrada a través de la hojarasca en el suelo del bosque. El monitoreo a largo plazo mostró que las concentraciones de COD en el agua subterránea aumentaban después de eventos de lluvia y disminuían cuando no llovía (**Figura 18**). Esas disminuciones en las concentraciones de COD proporcionaron una forma de cuantificar la cinética de eliminación del COD.



**Figura 18** - Concentraciones de COD en agua subterránea de un solo pozo a lo largo del tiempo en el Piedemonte de Carolina del Sur, EUA. Las concentraciones de COD aumentan después de eventos de precipitación y luego disminuyen debido a procesos de adsorción y biodegradación. Reproducido con permiso de Chapelle y et al. (2016).

La remoción de COD entre eventos de recarga puede ser modelada en una ecuación, en la cual la constante de velocidad de remoción de COD ( $k$ ) combina las contribuciones tanto de la biodegradación y de la adsorción, como se muestra en la Ecuación 3.

$$x(t) = C_1 + C_2 e^{-kt} \quad (3)$$

dónde:

$x(t)$  = concentraciones de COD como función de tiempo, generalmente se expresan en micromoles por litro ( $M/L^3$ )

$C_1, C_2$  = constantes de integración ( $M/L^3$ )

$k$  = tasa de velocidad de remoción de primer orden ( $T^{-1}$ )

$t$  = tiempo ocurrido desde el evento de recarga (T)

Cuando  $t = 0$ ,  $x = C_1 + C_2$ , que es la concentración inicial de COD en el pozo después de un evento de recarga. A medida que  $t$  se vuelve más grande después del evento de recarga, el segundo término de la Ecuación 3 tiende a cero y  $x(t) \rightarrow C_1$ . Por lo tanto,  $C_1$  representa el COD que es resistente a la biodegradación y sorción, y permanece en solución después de que se haya eliminado la fracción reactiva de COD ( $C_2$ ). Las estimaciones de remoción de COD en este estudio variaron de 0.093 a 0.21 micromoles por litro cada día ( $\mu\text{mole}/L/d$ ) y las tasas de remoción de COD para los períodos de tiempo A, B y C (**Figura 18**) variaron de 21 a 1.1 por ciento por día. Suponiendo una tasa de remoción de COD del uno por ciento por día, entonces prácticamente todo el COD no recalcitrante ( $C_2$ ) será removido del agua subterránea en menos de dos años. Tasas de remoción de COD de esa magnitud, a su vez, pueden explicar completamente la remoción de COD observada en

el acuífero Floridan descrita por McConnell y Hacke (1993), considerando que se observan tasas de remoción de COD similares en otros sistemas de agua subterránea, estos valores cinéticos proporcionan una explicación para el hecho de que las concentraciones de COD en el agua subterránea sean típicamente tan bajas (Leenheer et al., 1974).

## 6 Biodisponibilidad del COD en Sistemas de Agua Subterránea

Los procesos de reducción/oxidación (rédox) mediados por microorganismos, muchos de los cuales son impulsados por carbono orgánico biodisponible afectan la geoquímica y la calidad química del agua subterránea en los sistemas acuíferos tanto prístinos como afectados por actividades humanas. Los métodos para determinar la biodisponibilidad de la materia orgánica particulada y adsorbida que son las formas más abundantes de carbono en los sistemas de agua subterránea, son analíticamente desafiantes de realizar y difíciles de aplicar en investigaciones hidrológicas rutinarias (Rectanus et al., 2007; Thomas et al., 2012; Chapelle et al., 2012b; Alicea, 2017). En contraste, los métodos para determinar la biodisponibilidad del carbono orgánico disuelto (COD) son más directos y se han aplicado ampliamente en sistemas de agua subterránea (Cronan y Aiken, 1985; Qualls y Haines, 1992; Shen et al., 2015). Es importante destacar que estos estudios han demostrado que el comportamiento del COD en el agua subterránea no es estático, sino que interactúa de manera continua y algo reversible con materiales acuíferos adsorbentes como el carbono orgánico particulado (COP) y las superficies minerales (Davis, 1982; Jardine et al., 1989; Findlay et al., 1993; Hornberger et al., 1994; Findlay and Sobczak, 1996). Siendo ese el caso, es posible que la biodisponibilidad del COD refleje la biodisponibilidad de los compartimentos asociados de COP y COA en cualquier punto de un sistema de flujo de agua subterránea.

### 6.1 La Edad del Agua Subterránea, Sedimentos del Acuífero y Biodisponibilidad

El modelo de interacciones de los compartimentos de carbono orgánico mostrado en la **Figura 8** sugiere que la biodisponibilidad del COD refleja tanto la edad del agua subterránea (tiempo desde la recarga) como la edad del COP y COA con los que interactúa el agua subterránea. Esta predicción puede ser examinada comparando la biodisponibilidad del COD entre diferentes acuíferos que exhiben edades sustancialmente diferentes tanto para el agua subterránea como para el sedimento del COP. Dos acuíferos que cumplen con estos criterios son un acuífero somero en la llanura costera de Carolina del Sur (denominado en adelante como SC) y el sistema acuífero del Valle Central de California (denominado en adelante como CA).

El agua subterránea de SC recibe recarga directamente a través de suelos agrícolas modernos con cantidades relativamente altas de carbono orgánico (1 a 5% en peso; 10,000 a 50,000 mg/kg). El nivel freático varía de 1 a 3 metros por debajo de la superficie del suelo, y el agua subterránea tiene una edad (tiempo desde la recarga) que oscila entre uno y cinco años (Puckett y Hughes, 2005). Los sedimentos del acuífero de SC son de la época del Holoceno (~10,000 años BP). En contraste, el agua subterránea del sitio de CA se encuentra

a mayor profundidad (100 a 300 metros) contiene cantidades más bajas de COP (~0.1 a 0.5% en peso, ~1,000 a 5,000 mg/kg) en sedimentos originados del Plioceno al Pleistoceno (2 a 5 millones de años) y la edad del agua subterránea varía desde varios cientos hasta varios miles de años (Landon y Belitz, 2008).

La biodisponibilidad de COD de estos dos sistemas acuíferos fue comparada utilizando ocho indicadores diferentes (Chapelle et al., 2012b). Estos ocho indicadores son:

- 1) concentraciones de azúcares neutros hidrolizables totales (THNS) del COD;
- 2) porcentaje molar de glucosa (un azúcar) en THNS;
- 3) concentraciones de aminoácidos hidrolizables totales (THAA) del COD;
- 4) porcentaje molar de glicina (un aminoácido) en THAA;
- 5) conteo inicial de bacterias;
- 6) crecimiento bacteriano a lo largo del tiempo de incubación;
- 7) absorción ultravioleta específica a una longitud de onda de 254 nM ( $SUVA_{254}$ ); y,
- 8) bioensayos de producción/consumo de dióxido de carbono a lo largo del tiempo durante la incubación.

Las concentraciones de azúcares neutros hidrolizables totales (THNS, por sus siglas en inglés) presentes en el COD se ha demostrado que son proporcionales a la biodisponibilidad del COD (Volk et al., 1997; Weiss y Simon, 1999; Routh et al., 2001; Benner, 2003) y pueden ser un indicador de biodisponibilidad (Indicador 1). También se ha observado que el porcentaje molar de glucosa en THNS aumenta desde el agua oceánica superficial joven hasta el agua profunda y antigua del océano (Benner, 2003). Por lo tanto, un mayor porcentaje molar de glucosa puede indicar una menor biodisponibilidad del COD (Indicador 2). Las concentraciones de aminoácidos hidrolizables totales (THAA, por sus siglas en inglés) presentes en el COD están correlacionadas positivamente con la biodisponibilidad (Dauwe et al., 1999, Benner, 2003), por lo que un mayor THAA del COD puede indicar una mayor biodisponibilidad (Indicador 3). Se ha observado que el aminoácido glicina se enriquece en el COD a medida que avanza la biodegradación (Dauwe et al., 1999), por lo que un mayor porcentaje molar de glicina en THAA puede estar asociado con una menor biodisponibilidad (Indicador 4). El número de células bacterianas presentes en el agua (Indicador 5) se ha utilizado como un indicador cualitativo de carbono y nutrientes disponibles en agua subterránea (Marxsen, 1988). De manera similar, las tasas de crecimiento bacteriano durante la incubación (Indicador 6) se han utilizado comúnmente como un indicador de la biodisponibilidad del COD tanto en sistemas de agua subterránea (Hirsch y Rades Rohkohl, 1988) como en sistemas de agua superficial (Kroer, 1993). El COD de origen natural es una mezcla compleja de compuestos orgánicos aromáticos y alifáticos (Aiken, 1989). Se ha observado que a medida que el COD es sometido a biodegradación, la porción alifática tiende a ser utilizada preferentemente en comparación con la porción aromática (Sun et al., 1997). Esto a su vez, aumenta la aromaticidad del COD restante lo que refleja una disminución en la biodisponibilidad. Se

ha demostrado (Weishaar et al., 2003) que la aromaticidad del COD es proporcional a la absorción ultravioleta específica en la longitud de onda de 254 nanómetros ( $SUVA_{254}$ ). Por lo tanto, valores más altos de  $SUVA_{254}$  implican una mayor aromaticidad del COD y, por consiguiente una menor biodisponibilidad (Indicador 7). Finalmente, el metabolismo microbiano del COD puede resultar en la producción o consumo de dióxido de carbono. Las bacterias heterótrofas que crecen o mantienen biomasa pueden liberar netamente dióxido de carbono durante la incubación (McDowell et al., 2006). Alternativamente, las bacterias heterótrofas también tienen la capacidad de fijar dióxido de carbono para construir biomasa (Šantrůčková et al., 2005) lo que puede resultar en un consumo neto de dióxido de carbono. Tanto la producción de dióxido de carbono (McDowell et al., 2006) como su consumo (Roslev et al., 2004) durante la incubación se han utilizado como indicadores de la biodisponibilidad del COD en sistemas de agua superficial. Por lo tanto, el cambio neto de dióxido de carbono durante la incubación es un indicador potencial de la biodisponibilidad del COD (Indicador 8).

La Tabla 1 muestra las diferencias observadas entre las poblaciones para cada parámetro indicador (mayor o menor) y si esas diferencias son consistentes con la hipótesis de que el COD de SC es más biodisponible que el COD de CA. También se muestra en la Tabla 1 la importancia estadística de las diferencias entre las poblaciones de muestras de CA y SC. Todos los indicadores son consistentes con la suposición de que las muestras de SC eran más biodisponibles que las muestras de CA, aunque la significancia estadística del porcentaje molar de glucosa de THNS, del porcentaje molar de glicina de THAA y recuento final de células no es concluyente.

**Tabla 1** - Comparación de indicadores de biodisponibilidad medidos en agua subterránea extraídas de pozos en California y Carolina del Sur.

Indicador de biodisponibilidad	California			South Carolina			Diferencias <sup>1</sup>	Significancia estadística <sup>2</sup>
	Mediana, Q <sub>25</sub> , Q <sub>75</sub>			Mediana, Q <sub>25</sub> , Q <sub>75</sub>				
THNS (nmol/L)	70.8	66.6	73.4	196.7	93.6	268.4	sí	0.108
Porcentaje molar de glucosa de THNS	66.8	60.1	70.2	28.7	21.9	56.8	sí	0.059
THAA (nmol/L)	38.6	25.7	74.0	246.6	125.4	331.2	sí	0.008
Porcentaje molar de glicina de THAA	48.2	33.7	70.5	30.5	24.4	43.0	sí	0.228
Conteo inicial de células (célula/ml x 10 <sup>4</sup> )	0.62	0.53	0.85	1.5	1.2	1.7	sí	0.003
Conteo final de células (célula/ml x 10 <sup>4</sup> )	1.1	0.8	6.6	7.1	1.9	11.7	sí	0.228
SUVA 254	4.0	2.3	6.2	0.95	0.59	1.27	sí	0.001
Cambios del CO <sub>2</sub> durante la incubación (mg/L)	3.3	1.4	7.2	13.3	10	24.6	sí	0.006

<sup>1</sup> ¿Diferencias consistentes con el COD de SC siendo más biodisponible que el COD de CA?

<sup>2</sup> Significancia estadística de la diferencia entre las poblaciones (valor p).

## 6.2 La Edad de los Sedimentos del Acuífero y la Biodisponibilidad del COD

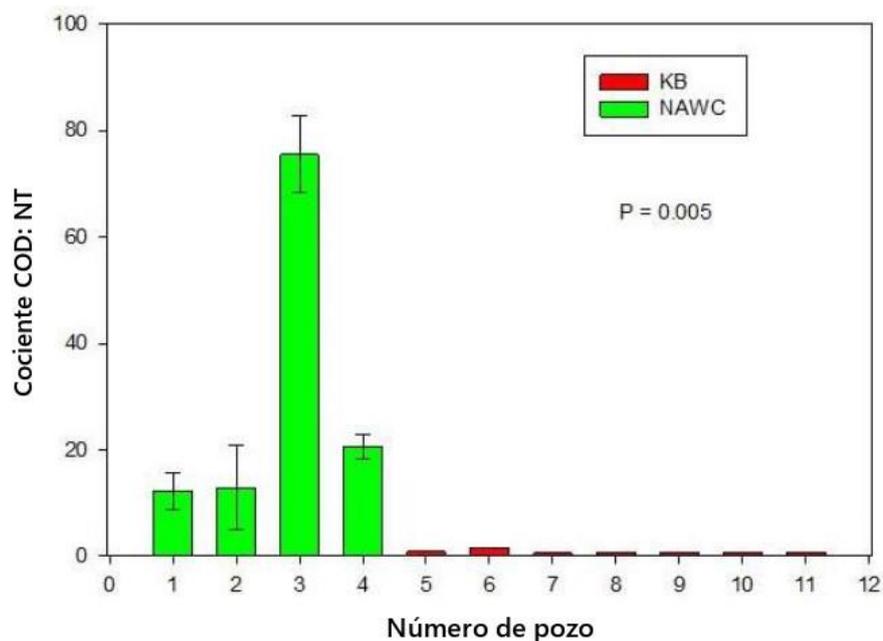
El modelo de interacciones del carbono orgánico mostrado en la **Figura 8** de la Sección 2.2 también sugiere que la biodisponibilidad de COD debe reflejar la edad de las fuentes de COP y COA en un acuífero, no solamente la edad del agua subterránea. Por lo tanto, se esperaría que el COD presente en el agua subterránea que actualmente recibe recarga a través de zonas activas de suelos modernos, sea más biodisponible que el agua subterránea de la misma edad que recibe recarga de sedimentos mucho más antiguos. Dos acuíferos someros que se recargan de agua superficial muestran estas diferencias. Ambos se encuentran en la Base Naval de Submarinos Kings Bay (en adelante referido como KB) en la llanura costera de Georgia y en el Centro de Guerra Aérea Naval en Nueva Jersey.

El sitio KB es un acuífero arenoso de origen marino-marginal que recibe recarga atmosférica moderna, la cual atraviesa un depósito pantanoso rico en materia orgánica de la época del Mioceno tardío (de 5 a 6 millones de años antes del presente), con un espesor de dos a tres metros. En cambio, el sitio NAWC es un acuífero de roca madre de la era Triásica que recibe recarga atmosférica moderna, que atraviesa una zona de suelo moderno rica en materia orgánica también con un espesor de dos a tres metros. El agua subterránea en ambos sitios es anóxica (oxígeno disuelto < 0.05 mg/L) debido a estas fuentes de COP y COA se indica que la cantidad de carbono biodisponible supera el flujo de oxígeno que se entrega a cada acuífero. Sin embargo, no sugiere ninguna diferencia en la biodisponibilidad de COD entre los dos sitios.

La biodisponibilidad de COD en el agua subterránea de estos dos acuíferos se comparó utilizando indicadores bioquímicos similares a los discutidos en la Sección 6.1, pero incluyendo la relación de COD respecto del nitrógeno total (relación COD: NT). La relación COD: NT se ha estudiado ampliamente en el contexto de la biodegradación de la hojarasca en suelos forestales, ya que este tipo de descomposición impulsa el ciclo de nutrientes en los ecosistemas forestales. Se ha encontrado de manera consistente que las tasas de respiración microbiana medidas mediante la producción de CO<sub>2</sub> incrementan proporcionalmente con las relaciones entre C: N (Ohtonen, 1994; Gödde et al., 1996; Michel and Matzner 2002; revisión realizada por Spohn, 2015).

Este resultado es contrario a lo previsto, ya que se podría esperar que el aumento de la cantidad de nitrógeno tuviera un efecto «fertilizante» aumentando así las tasas de respiración microbiana. Gödde et al. (1996) plantearon la hipótesis de que se esperaría que el COD menos biodisponible contenga una mayor proporción de lignina (un componente de las células vegetales). Las bajas relaciones C: N características de la lignina necesitarían que los microorganismos del suelo reciclen más C para obtener sus requerimientos de N, lo que aumentaría la producción de CO<sub>2</sub>. No obstante, sea cual sea el mecanismo subyacente, las relaciones COD: NT son mucho más altas en el agua subterránea del sitio

NAWC en comparación con el sitio KB (**Figura 19, Figura 11**) por lo que indican una mayor biodisponibilidad de COD. Además, debido a que el COD y las especies de nitrógeno se miden rutinariamente en estudios de química del agua subterránea, es posible que la relación molar COD: NT pueda ser un indicador útil para comparar la biodisponibilidad de COD entre diferentes sistemas de acuíferos.



**Figura 19** - Las porciones molares COD: NT en el agua subterránea sugieren una mayor biodisponibilidad de COD en el sitio NAWC en comparación con el sitio KB.

Consistentemente con las aparentes diferencias en la biodisponibilidad de COD inferidas a partir de los indicadores bioquímicos discutidos anteriormente, se observó una fuerte correlación entre COD y carbono inorgánico disuelto (CID); un producto de la mineralización de COD en el agua subterránea del sitio NAWC (Tabla 2). En contraste, no se observó una correlación significativa entre COD y CID en el sitio KB, debido a que el CID se produce directamente por la oxidación de COD biodisponible. La presencia o ausencia de dicha correlación es un indicador potencial de diferencias en la biodisponibilidad de COD entre diferentes acuíferos. La correlación COD/CID para los sitios NAWC y KB, expresada por el coeficiente de determinación ( $r^2$ ), se muestra en la Tabla 2 junto con los demás indicadores bioquímicos.

Es importante destacar que la relación COD: NT y la correlación de CID con COD (Tabla 2) son indicadores de biodisponibilidad basados únicamente en mediciones químicas del agua que se realizan rutinariamente en estudios de calidad del agua subterránea y no requieren instalaciones de laboratorio especializadas. Como tal, pueden ser los indicadores de biodisponibilidad de COD más accesibles disponibles para los hidrogeólogos en campo.

**Tabla 2** - Comparación de los indicadores de biodisponibilidad entre la Bahía Kings y sitios NAWC.

Indicador de biodisponibilidad	Valor Medio Kings Bay	Valor Medio NAWC	¿Consistente? <sup>1</sup>	Significancia estadística <sup>2</sup>
Producción de THN	0.55	1.14	sí	0.003
Porcentaje molar de THNS	18.15	31.50	sí	0.001
Producción de THAA	0.42	1.32	sí	0.004
Porcentaje molar de glicina del THAA	38.13	29.37	sí	0.019
Radio C/TN	0.81	23.19	sí	0.003
Correlación COD-CID ( $r^2$ )	0.72	0.18	sí	0.003

<sup>1</sup> ¿Es consistentemente más biodisponible el COD del sitio NAWC comparado con el COD del sitio KB?

<sup>2</sup> Significancia estadística de la diferencia (valor p).

## 7 Conclusiones

### 7.1 Resumen

Las concentraciones de COD se han medido de manera confiable en el agua subterránea desde principios de la década de 1970. Desde entonces, estas mediciones se han realizado en una amplia variedad de sistemas acuíferos con diversos propósitos científicos. Varios investigadores que trabajan en entornos áridos en el oeste de Estados Unidos de América, por ejemplo, descubrieron que el COD transportado por el agua subterránea poco profunda a los arroyos estacionales era un contribuyente importante para la estructura de los ecosistemas locales (Hornberger et al., 1994; Findlay y Sobczak, 1996; Boyer et al., 1997; Baker et al., 2000). Otros investigadores consideraban que el COD era un contribuyente importante para los cambios observados en la química del agua subterránea a medida que fluía aguas abajo en acuíferos regionales (McMahon y Chapelle, 1991a) y para la diagénesis del acuífero (McMahon et al., 1992). Cuando la biorremediación de contaminantes antropogénicos se convirtió en un tema ambiental importante en la década de 1990, el COD comenzó a ser considerado como un sustrato competidor, afectando negativamente la biodegradación de hidrocarburos de petróleo, pero afectando positivamente la biodegradación de disolventes clorados (Wiedemeier et al., 1999).

Debido a esta variedad de problemas y enfoques ha sido lento llegar a un consenso sobre la importancia hidrológica, ecológica y geoquímica general del COD en el agua subterránea. A partir de estudios sobre la dinámica del COD en suelos y agua subterránea (Cronan y Aiken, 1985; Jardine et al., 1989) gradualmente se hizo evidente que el COD se adsorbía rápidamente y de forma reversible con componentes del suelo como hidróxidos férricos y COP. Esto proporcionó una explicación para el comportamiento observado del COD en el agua subterránea, incluyendo su eliminación y movilización rápida dependiendo de las condiciones hidrológicas. Además, estos procesos de adsorción explicaron las bajas concentraciones generalizadas de COD en el agua subterránea que no estaban directamente afectadas por fuentes de agua superficial que se habían observado desde el principio (Leenheer et al., 1974).

Todo esto llevó a la visión expresada por primera vez por Aiken (1989) de que los sistemas de agua subterránea se comportan como columnas cromatográficas que ocurren naturalmente, en las cuales los componentes del COD se separan sistemáticamente según sus propiedades químicas y físicas (Shen et al., 2015; **Figura 8**). Al igual que las columnas cromatográficas estos procesos de adsorción son parcialmente reversibles y existe una interacción continua entre los compartimentos adsorbidos y disueltos. No obstante, a diferencia de las columnas cromatográficas se superponen una variedad de procesos de reducción-oxidación mediados microbianamente en interacciones de adsorción y desorción. Estos procesos de reducción-oxidación oxidan el COD, COP y COA con la reducción secuencial de oxígeno disuelto, hierro férrico y sulfato, y la producción de

dióxido de carbono. El resultado neto de estos procesos de reducción-oxidación aumenta las concentraciones de sólidos disueltos en el agua subterránea a medida que fluye a lo largo del gradiente hidrológico, al tiempo que disminuye la biodisponibilidad del COD, COP y COA restantes.

La literatura revisada en este libro sugiere que la composición y biodisponibilidad del COD en el agua subterránea reflejan la biodisponibilidad asociada al COP y COA. La principal importancia hidrológica y geoquímica del COD es que indica la biodisponibilidad y, por lo tanto, la capacidad reductora del carbono orgánico total presente en los sistemas acuíferos. Esa capacidad reductora determina los tipos de procesos de reducción/oxidación que pueden ocurrir, asimismo es uno de los impulsores principales de los procesos geoquímicos que definen la calidad del agua subterránea, tanto en sistemas acuíferos prístinos como en aquellos impactados por actividades humanas.

## 7.2 Agua Subterránea Bajo la Influencia Directa del Agua Superficial (GWUDISW)

Es ampliamente reconocido que los pozos que producen agua con una componente sustancial de agua superficial proveniente de arroyos, ríos o lagos presentan riesgos para los usuarios que consumen esa agua. El agua superficial a menudo contiene componentes biológicos perjudiciales como bacterias patógenas, incluyendo parásitos y virus. Por lo tanto, se acepta generalmente que cuando se utiliza agua superficial para consumo humano debe ser tratada para hacerla segura. En contraste, el agua subterránea extraída de pozos se considera usualmente segura para el consumo, a menos que existan circunstancias excepcionales asociadas a los pozos. Una de estas circunstancias es la presencia de agua proveniente de fuentes de agua superficial, si los constituyentes potencialmente perjudiciales no se atenúan lo suficiente a medida que el agua viaja desde el cuerpo de agua superficial hasta el pozo.

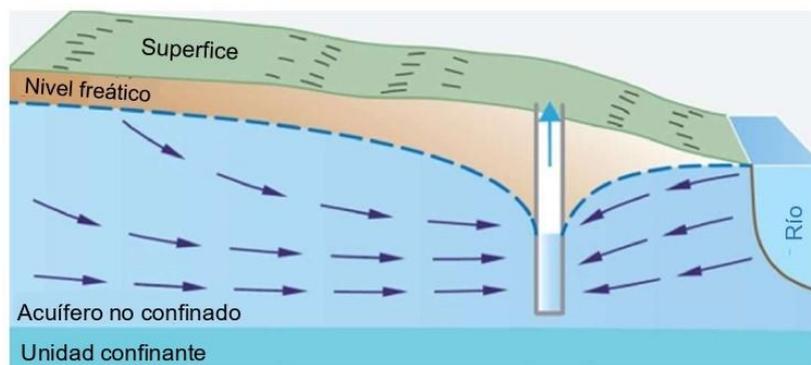
La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) estableció una categoría de pozo designada como GWUDISW (Agua subterránea bajo la influencia directa del agua superficial, en español) en 1992, y muchos estados en Estados Unidos, provincias en Canadá y otros lugares han emitido documentos de orientación o regulaciones para esta categoría de pozo. Estos documentos brindan consejos sobre cómo reconocer dichos pozos y, una vez reconocidos, establecen regulaciones respecto al tratamiento del agua para garantizar su seguridad para el consumo humano. Sin embargo, estas pautas para la identificación de pozos GWUDISW no mencionan ningún papel para los análisis de COD. Dadas las siguientes circunstancias:

- el agua subterránea extraída de pozos utilizada para consumo humano sin indicios de contaminación (por ejemplo, en estado prístino) tiene consistentemente un rango de COD de 0.3-0.7 mg/L;
- el COD en dichos pozos rara vez supera los 5 mg/L;

- el agua superficial típicamente muestra miles de mg/L de COD; y,
- el costo de análisis de COD es bajo;

sería apropiado añadir el COD como uno de los criterios para la identificación de pozos GWUDISW. La presencia de niveles anormalmente altos de COD no es una prueba de riesgo asociado al agua superficial, pero es un indicador lo suficientemente fuerte como para justificar una mayor investigación. Un COD por encima de 1 mg/L es motivo de preocupación. Un COD por encima de 5 mg/L es motivo para investigar más a fondo y determinar si existen otras evidencias que indiquen la presencia de un pozo GWUDISW que requeriría tratamiento si se utiliza para consumo humano.

La **Figura 20** muestra un pozo que se recarga a través de la zona vadosa y de un río. Si el agua del pozo tuviera una concentración suficientemente alta de COD para indicar una contribución sustancial de agua del río, dependerá del nivel de COD en el agua del río, del grado de degradación del COD en el agua a medida que fluye hacia el pozo y de las proporciones relativas de agua del río y de otras fuentes que ingresan al pozo.



**Figura 20** - Vista transversal de un pozo de extracción cerca de un río, que ilustra que el agua en el pozo es una mezcla de agua de recarga que se infiltra a través de la zona vadosa y agua que se filtra desde el río hacia el acuífero (recuperado de Konikow y Bredehoeft, 2020).

### 7.3 Temas para Estudios Futuros

La principal importancia hidrológica y geoquímica del COD es que indica la biodisponibilidad y, por lo tanto, la capacidad reductora del carbono orgánico total presente en los sistemas acuíferos. Esa capacidad reductora es un factor fundamental que determina la calidad del agua subterránea tanto en acuíferos prístinos como aquellos afectados por la actividad humana. El estudio continuo de las interacciones entre todas las formas de carbono orgánico (COD, COP, COA) puede mejorar las evaluaciones de la calidad del agua subterránea en el futuro.

## 8 Ejercicios

### Ejercicio 1

Convierte las unidades de concentración de COD de miligramos por litro (mg/L) a micromoles por litro. ( $\mu\text{mol/L}$ ).

[Click aquí para la solución del Ejercicio 1](#) ↴

### Ejercicio 2

¿Qué concentraciones de COD son típicas en los sistemas de agua subterránea que no están bajo la influencia directa del agua superficial?

[Click aquí para la solución del Ejercicio 2](#) ↴

### Ejercicio 3

¿Cuáles fueron las cuatro conclusiones principales obtenidas en el primer estudio sistemático de las concentraciones de COD en diferentes acuíferos en todo Estados Unidos de América (Leenheer et al., 1974)?

[Click aquí para la solución del Ejercicio 3](#) ↴

### Ejercicio 4

¿Cuáles son las tres fuentes principales de COD en el agua subterránea?

[Click aquí para la solución del Ejercicio 4](#) ↴

### Ejercicio 5

¿Cuáles son los dos métodos analíticos para caracterizar el COD basados en las propiedades ópticas del carbono orgánico?

[Click aquí para la solución del Ejercicio 5](#) ↴

### Ejercicio 6

El agua de la superficie y la contenida en el suelo que recargan los acuíferos suelen tener concentraciones relativamente altas de COD 10 a 20 mg/L; ~830 a 1,660  $\mu\text{moles/L}$ ). ¿A qué velocidad se elimina típicamente el COD del agua de recarga del acuífero en unidades de porcentaje por día?

[Click aquí para la solución del Ejercicio 6](#) ↴

## Ejercicio 7

¿Cuál es el método más comúnmente utilizado para evaluar la biodisponibilidad del COD en el agua subterránea?

[Click aquí para la solución del Ejercicio 7](#) ↴

## 9 Referencias

- Achard, F.K., 1986, Chemische untersuchung des torfs (Chemical examination of peat). *Crell's Chemische Annalen*, volume 2, pages 391-403.
- Aiken, G.R., 1985, Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. *Humic Substances in Soils Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization*, pages 363-385.
- Aiken, G.R., 1989, Organic matter in groundwater. United States Geological Survey, Open File Report 02-89, [https://water.usgs.gov/ogw/pubs/ofr0289/ga\\_organic.htm](https://water.usgs.gov/ogw/pubs/ofr0289/ga_organic.htm).
- Alicea, M.G., 2017, Comparison of potential bioavailable organic carbon and microbial characterization of two carbon amended sites. Master of Science thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, <http://hdl.handle.net/10919/84895>.
- Amon, R.M., H.P. Fitznar, and R. Benner, 2001, Linkages among the bioreactivity, chemical composition, and diagenetic state of marine dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, volume 46, issue 2, pages 287-297, [doi: 10.4319/lo.2001.46.2.0287](https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.2.0287).
- Aravena, R., L.I. Wassenaar, and E.C. Spiker, 2004, Chemical and carbon isotopic composition of dissolved organic carbon in a regional confined methanogenic aquifer. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, volume 40, issue 2, pages 103-114, [doi: 10.1080/10256010410001671050](https://doi.org/10.1080/10256010410001671050).
- Artinger, R., G. Buckau, S. Geyer, P. Fritz, M. Wolf, and J.I. Kim, 2000, Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry*, volume 15, issue 1, pages 97-116, [doi: 10.1016/S0883-2927\(99\)00021-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00021-9).
- Baham, J., and G. Sposito, 1994, Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions. *Journal of Environmental Quality*, volume 23, pages 147-153, [doi: 10.2134/jeq1994.00472425002300010023x](https://doi.org/10.2134/jeq1994.00472425002300010023x).
- Baker, M.A., H.M. Valett, and C.N. Dahm, 2000, Organic carbon supply and metabolism in a shallow groundwater ecosystem. *Ecology*, volume 81, number 11, pages 3133-3148, <https://doi.org/10.2307/177406>.
- Barcelona, M.J., 1984, TOC determinations in groundwater. *Groundwater*, volume 22, issue 1, pages 18-24, <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1984.tb01471.x>.
- Benner, R., 2003, Molecular indicators of the bioavailability of dissolved organic matter, *in* *Aquatic Ecosystems: Interactivity of Dissolved Organic Matter*, editors, S.E.G. Findlay and Sinsabaugh, Elsevier Science, New York, USA, pages 121-137.
- Borden, R.C., 2007, Effective distribution of emulsified edible oil for enhanced anaerobic bioremediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, volume 94, issue 1-2, pages 1-12, [doi: 10.1016/j.jconhyd.2007.06.001](https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.06.001).
- Boyer, E.W., G.M. Hornberger, K.E. Bencala, and D.M. McKnight, 1997, Response characteristics of DOC flushing in an alpine catchment. *Hydrological Processes*,

- volume 11, issue 12, pages 1635-647,  
[doi: 10.1002/\(SICI\)1099-1085\(19971015\)11:12%3C1635::AID-HYP494%3E3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19971015)11:12%3C1635::AID-HYP494%3E3.0.CO;2-H).
- Bradley, P.M., P.J. Lacombe, T.E. Imbrigiotta, F.H. Chapelle, and D.J. Goode, 2009, Flowpath independent monitoring of reductive dechlorination potential in a fractured rock aquifer. *Monitoring and Remediation*, volume 29, issue 4, pages 46-55, [doi: 10.1111/j.1745-6592.2009.01255.x](https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2009.01255.x).
- Bradley, P.M., Journey, C.A., Kirshtein, J.D., Voytek, M.A., Lacombe, P.J., Imbrigiotta, T.E., Chapelle, F.H., Tiedeman, C.J., and Goode, D.J., 2012, Enhanced dichloroethene biodegradation in fractured rock under stimulated and bioaugmented conditions. *Remediation Journal*, 22(2), pp.21-32, <https://doi.org/10.1002/rem.21308>.
- Chapelle, F.H., and P.M. Bradley, 1996, Microbial acetogenesis as a source of organic acids in ancient Atlantic Coastal Plain sediments. *Geology*, volume 24, issue 10, pages 925-928, [doi: 10.1130/0091-7613\(1996\)024%3C0925:MAAASO%3E2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024%3C0925:MAAASO%3E2.3.CO;2).
- Chapelle, F.H., P.M. Bradley, Dan J. Goode, C. Tiedeman, P.J. Lacombe, K. Kaiser, and R. Benner, 2008, Biochemical indicators for the bioavailability of organic carbon in groundwater. *Groundwater*, volume 47, issue 1, pages 108-121, [doi: 10.1111/j.1745-6584.2008.00493.x](https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2008.00493.x).
- Chapelle, F.H., C.J. Tiedeman, and D.J. Goode, 2012a, Enhanced dichloroethene biodegradation in fractured rock under biostimulated and bioaugmented conditions. *Remediation Journal*, volume 22, issue 2, pages 21-32, [doi: 10.1002/rem.21308](https://doi.org/10.1002/rem.21308).
- Chapelle, F.H., L.K. Thomas, P.M. Bradley, H.V. Rectanus, and M.A. Widdowson, 2012b, Threshold amounts of organic carbon needed to initiate reductive dechlorination in groundwater systems. *Remediation Journal*, volume 22, issue 3, pages 19-28, [doi: 10.1002/rem.21318](https://doi.org/10.1002/rem.21318).
- Chapelle, F.H., Y. Shen, E.W. Strom, and R. Benner, 2016, The removal kinetics of dissolved organic matter and the optical clarity of groundwater. *Hydrogeology Journal*, volume 24, issue 6, pages 1413-1422, [doi: 10.1007/s10040-016-1406-y](https://doi.org/10.1007/s10040-016-1406-y).
- Chapelle, F.H., 2021, The bioavailability of dissolved, particulate, and adsorbed organic carbon in groundwater systems. *Groundwater*, volume 59, issue 2, pages 226-235, [doi: 10.1111/gwat.13057](https://doi.org/10.1111/gwat.13057).
- Chow, C.W., R. Fabris, and M. Drikas, 2004, A rapid fractionation technique to characterize natural organic matter for the optimization of water treatment processes. *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, volume 53, issue 2, pages 85-92, [doi: 10.2166/aqua.2004.0008](https://doi.org/10.2166/aqua.2004.0008).
- Coote, D.R., and F.R. Hore, 1979, Contamination of shallow groundwater by an unpaved feedlot. *Canadian Journal of Soil Science*, volume 59, issue 4, pages 401-412, [doi: 10.4141/cjss79-046](https://doi.org/10.4141/cjss79-046).
- Cronan, C.S., and G.R. Aiken, 1985, Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York. *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta, volume 49, issue 8, pages 1697-1705, [doi: 10.1016/0016-7037\(85\)90140-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90140-1).
- Dauwe, B., J.J. Middelburg, P.M.J. Herman, and C.H.R. Heip, 1999, Linking diagenetic alteration of amino acids and bulk organic matter reactivity. *Limnology and Oceanography*, volume 44, issue 7, pages 1809-1814, [doi: 10.4319/lo.1999.44.7.1809](https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.7.1809).
- Davis, J.A., 1982, Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, volume 46, issue 11, pages 2381-2393, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90209-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90209-5).
- Davis, J., and R. Benner, 2007, Quantitative estimates of labile and semi-labile dissolved organic carbon in the western Arctic Ocean: A molecular approach. *Limnology and Oceanography*, volume 52, issue 6, pages 2434-2444, [doi: 10.4319/lo.2007.52.6.2434](https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.6.2434).
- Espitalie, J., M. Madec, and B. Tissot, 1980, Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, volume 64, issue 1, pages 59-66, [doi: 10.1306/2F918928-16CE-11D7-8645000102C1865D](https://doi.org/10.1306/2F918928-16CE-11D7-8645000102C1865D).
- Findlay, S., Strayer, D., Goumbala, C. and Gould, K., 1993, Metabolism of streamwater dissolved organic carbon in the shallow hyporheic zone. *Limnology and oceanography*, 38(7), pp.1493-1499. Findlay, S. and W.V. Sobczak, 1996, Variability in removal of dissolved organic carbon in hyporheic sediments. *Freshwater Science*, volume 15, number 1, pages 35-41, [doi: 10.2307/1467431](https://doi.org/10.2307/1467431).
- Gödde, M., M.B. David, M.J. Christ, M. Kaupenjohann, and G.F. Vance, 1996, Carbon mobilization from the forest floor under red spruce in the northeastern USA. *Soil Biology and Biochemistry*, volume 28, issue 9, pages 1181-1189, [doi: 10.1016/0038-0717\(96\)00130-7](https://doi.org/10.1016/0038-0717(96)00130-7).
- Grøn, C., L. Wassenaar, and M. Krog, 1996, Origin and structures of groundwater humic substances from three Danish aquifers. *Environment International*, volume 22, issue 5, pages 519-534, [doi: 10.1016/0160-4120\(96\)00056-6](https://doi.org/10.1016/0160-4120(96)00056-6).
- Hartog, N., P.F. Van Bergen, J.W. De Leeuw, and J. Griffioen, 2004, Reactivity of organic matter in aquifer sediments: Geological and geochemical controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, volume 68, issue 6, pages 1281-1292, [doi: 10.1016/j.gca.2003.09.004](https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.09.004).
- Hedges, J.I., G.L. Cowie, J.E. Richey, P.D. Quay, R. Benner, M. Strom, and B.R. Forsberg, 1994, Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids. *Limnology and Oceanography*, volume 39, issue 4, pages 743-761, [doi: 10.4319/lo.1994.39.4.0743](https://doi.org/10.4319/lo.1994.39.4.0743).
- Hendry, M.J., and L.I. Wassenaar, 2005, Origin and migration of dissolved organic carbon fractions in a clay-rich aquitard:  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  evidence. *Water Resources Research*, volume 41, issue 2, page W02021, [doi: 10.1029/2004WR003157](https://doi.org/10.1029/2004WR003157).
- Hertkorn, N., R. Benner, M. Frommberger, P. Schmitt-Kopplin, M. Witt, K. Kaiser, A. Kettrup, and J.I. Hedges, 2006, Characterization of a major refractory component of

- marine dissolved organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, volume 70, issue 12, pages 2990-3010, [doi: 10.1016/j.gca.2006.03.021](https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.021).
- Hirsch, P., and Rades-Rohkohl, 1988, Some special problems in the determination of viable counts of groundwater microorganisms. *Microbial Ecology*, volume 16, pages 99-113, [doi: 10.1007/BF02097408](https://doi.org/10.1007/BF02097408).
- Hornberger, G.M., K.E. Bencala, and D.M. McKnight, 1994, Hydrological controls on dissolved organic carbon during snowmelt in the Snake River near Montequama, Colorado. *Biogeochemistry*, volume 25, pages 147-165, [doi: 10.1007/BF00024390](https://doi.org/10.1007/BF00024390).
- Jardine, P.M., J.F. McCarthy, and N.L. Weber, 1989, Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Science Society of America Journal*, volume 53, issue 5, pages 1378-1385, [doi: 10.2136/sssaj1989.03615995005300050013x](https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300050013x).
- Jardine, P.M., M.A. Mayes, P.J. Mulholland, P.J. Hanson, J.R. Tarver, R.J. Luxmoore, J.F. McCarthy, and G.V. Wilson, 2006, Vadose zone flow and transport of dissolved organic carbon at multiple scales in humid regimes. *Vadose Zone Journal*, volume 5, pages 140-152, [doi: 10.2136/vzj2005.0036](https://doi.org/10.2136/vzj2005.0036).
- Kalbitz, K., J. Schmerwitz, D. Schwesig, and E. Matzner, 2003, Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, volume 113, issues 3-4, pages 273-291, [doi: 10.1016/S0016-7061\(02\)00365-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00365-8).
- Konikow, L.F., and J.D. Bredehoeft, 2020, *Groundwater Resource Development: Effects and Sustainability*. The Groundwater Project, Ontario, Canada, <https://gw-project.org/books/groundwater-resource-development/>.
- Kornegay, B.H., K.J. Kornegay, and E. Torres, 2000, *Natural organic matter in drinking water: Recommendations to water utilities*. American Water Works Association, ISBN 978-1583210321, 143 pages.
- Kroer, N., 1993, Bacterial growth efficiency on natural dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, volume 38, issue 6, pages 1282-1290, [doi: 10.4319/lo.1993.38.6.1282](https://doi.org/10.4319/lo.1993.38.6.1282).
- Lacombe, P.J., 2000, Hydrogeologic framework, water levels, and trichloroethylene contamination. Naval Air Warfare Center, West Trenton, New Jersey, 1993-97, US Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 98-4167, [doi: 10.3133/wri984167](https://doi.org/10.3133/wri984167).
- Landon, M.K., and K. Belitz, 2008, Ground-water quality data in the central eastside San Joaquin Basin in 2006: Results from the California GAMA Program. US Geological Survey Data Series 325, 89 pages, <https://pubs.usgs.gov/ds/325/>.
- Lapworth, D.J., D.C. Gooddy, A.S. Butcher, and B.L. Morris, 2008, Tracing groundwater flow and sources of organic carbon in sandstone aquifers using fluorescence properties of dissolved organic matter (DOM). *Applied Geochemistry*, volume 23, issue 12, pages 3384-3390, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.07.011>.
- Lawrence, J.R., M.J. Hendry, L.I. Wassenaar, J.J. Germida, G.M. Wolfaardt, N. Fortin, and C.W. Greer, 2000, Distribution and biogeochemical importance of bacterial

- populations in a thick clay-rich aquitard system. *Microbial Ecology*, volume 40, issue 4, pages 273-291, [doi: 10.1007/s002480000073](https://doi.org/10.1007/s002480000073).
- Leenheer, J.A., R.L. Malcolm, P.W. McKinley, and L.A. Eccles, 1974, Occurrence of dissolved organic carbon in selected groundwater samples in the United States. US Geological Survey, *Journal of Research*, volume 2, issue 3, pages 361-369, <https://pubs.usgs.gov/journal/1974/vol2issue3/report.pdf#page=107>.
- Leenheer, J.A., and E.W. Huffman, 1979, Analytical method for dissolved-organic carbon fractionation. US Geological Survey, Water Resources Division, page 16, [doi: 10.3133/wri794](https://doi.org/10.3133/wri794).
- Lilienfein, J., R.G. Qualls, S.M. Uselman, and S.D. Bridgham, 2004, Adsorption of dissolved organic carbon and nitrogen in soils of a weathering chronosequence. *Soil Science Society of America Journal*, volume 68, issue 1, pages 292-305, [doi: 10.2136/sssaj2004.2920](https://doi.org/10.2136/sssaj2004.2920).
- Longnecker, K., and E.B. Kujawinski, 2011, Composition of dissolved organic matter in groundwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, volume 75, issue 10, pages 2752-2761, [doi: 10.1016/j.gca.2011.02.020](https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.020).
- Mackay, D, 2022, Creative Content Creator, Professor Emeritus, Land Air and Water Resources, University of California Davis.
- Marxsen, J., 1988, Investigations into the number of respiring bacteria in groundwater from sandy and gravelly deposits. *Microbial Ecology*, volume 16, issue 1, pages 65-72, [doi: 10.1007/BF02097405](https://doi.org/10.1007/BF02097405).
- McConnell, J.B., and C.M. Hacke, 1993, Hydrogeology, water quality, and water-resources development potential of the Upper Floridan aquifer in the Valdosta area, south-central Georgia. US Geological Survey Scientific Investigation Report 93-4044, 44 pages, <https://pubs.usgs.gov/wri/1993/4044/report.pdf>.
- McDonough, L.K., D.M. O'Carroll, K. Meredith, M.S. Andersen, C. Brügger, H. Huang, H. Rutledge, M.I. Behnke, R.G. Spencer, A. McKenna, and C.E. Marjo, 2020, Changes in groundwater dissolved organic matter character in a coastal sand aquifer due to rainfall recharge. *Water Research*, Volume 169, page 115201, [doi: 10.1016/j.watres.2019.115201](https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115201).
- McDowell, W.H., A. Zsolnay, J.A. Aitkenhead-Peterson, E.G. Gregorich, D.L. Jones, D. Jödemann, K. Kalbitz, B. Marschner, and D. Schwesig, 2006, A comparison of methods to determine the biodegradable dissolved organic carbon from different terrestrial sources. *Soil Biology and Biochemistry*, volume 38, issue 7, pages 1933-1942, [doi: 10.1016/j.soilbio.2005.12.018](https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.12.018).
- McMahon, P.B., and F.H. Chapelle, 1991a, Microbial production of organic acids in aquitard sediments and its role in aquifer geochemistry. *Nature*, volume 349, issue 6306, pages 233-235, [doi: 10.1038/349233a0](https://doi.org/10.1038/349233a0).
- McMahon, P.B., and F.H. Chapelle, 1991b, Geochemistry of dissolved inorganic carbon in a Coastal Plain aquifer. 2. Modeling carbon sources, sinks, and  $\delta^{13}\text{C}$  evolution.

- Journal of Hydrology, volume 127, issues 1-4, pages 109-135,  
[doi: 10.1016/0022-1694\(91\)90111-T](https://doi.org/10.1016/0022-1694(91)90111-T).
- McMahon, P.B., F.H. Chapelle, W.F. Falls, and P.M. Bradley, 1992, Role of microbial processes in linking sandstone diagenesis with organic-rich clays. Journal of Sedimentary Research, volume 62, issue 1, pages 1-10,  
[doi: 10.1306/D4267870-2B26-11D7-8648000102C1865D](https://doi.org/10.1306/D4267870-2B26-11D7-8648000102C1865D).
- Meredith, K.T., A. Baker, M.S. Andersen, D.M. O'Carroll, H. Rutledge, L.K. McDonough, P. Oudone, E. Bryan, and N.S. Zainuddin, 2019, Isotopic and chromatographic fingerprinting of the sources of dissolved organic carbon in a shallow coastal aquifer. Hydrology and Earth System Sciences, volume 24, issue 4, pages 2167-2178,  
[doi: 10.5194/hess-24-2167-2020](https://doi.org/10.5194/hess-24-2167-2020).
- Michel, K., and E. Matzner, 2002, Nitrogen content of forest floor Oa layers affects carbon pathways and nitrogen mineralization. Soil Biology and Biochemistry, volume 34, issue 11, pages 1807-1813, [doi: 10.1016/S0038-0717\(02\)00170-0](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00170-0).
- Murphy, E.M., S.N. Davis, A. Long, D. Donahue, and A.T. Jull, 1989, Characterization and isotopic composition of organic and inorganic carbon in the Milk River aquifer. Water Resources Research, volume 25, issue 8, pages 1893-1905,  
[doi: 10.1029/WR025i008p01893](https://doi.org/10.1029/WR025i008p01893).
- Ogawa, H., Y. Amagai, I. Koike, K. Kaiser, and R. Benner, 2001, Production of refractory dissolved organic matter by bacteria. Science, volume 292, issue 5518, pages 917-920,  
[doi: 10.1126/science.1057627](https://doi.org/10.1126/science.1057627).
- Ohtonen, R., 1994, Accumulation of organic matter along a pollution gradient: Application of Odum's theory of ecosystem energetics. Microbial Ecology, volume 27, issue 1, pages 43-55, [doi: 10.1007/BF00170113](https://doi.org/10.1007/BF00170113).
- Petkewich, M.D., D.A. Vroblesky, J.F. Robertson, and P.M. Bradley, 1997, Water-quality, water-level, and lake-bottom sediment data collected from the defense fuel supply point and adjacent properties, Hanahan, South Carolina, 1990-96. US Geological Survey, Open-File Report 96-488, [doi: 10.3133/ofr96488](https://doi.org/10.3133/ofr96488).
- Puckett, L.J., and W. Brian Hughes, 2005, Transport and fate of nitrate and pesticides: hydrogeology and riparian zone processes. Journal of Environmental Quality, volume 34, issue 6, pages 2278-2292, [doi: 10.2134/jeq2005.0109](https://doi.org/10.2134/jeq2005.0109).
- Qualls, R.G., and B.L. Haines, 1992, Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water. Soil Science, volume 56, issue 2, pages 578-586, [doi: 10.2136/sssaj1992.03615995005600020038x](https://doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600020038x).
- Ratpukdi, T., J.A. Rice, G. Chilom, A. Bezbaruah, and E. Khan, 2009, Rapid fractionation of natural organic matter in water using a novel solid-phase extraction technique. Water Environment Research, volume 81, issue 11, pages 2299-2308,  
[doi: 10.2175/106143009X407302](https://doi.org/10.2175/106143009X407302).
- Rectanus, H.V., M.A. Widdowson, F.H. Chapelle, C.A. Kelly, and J.T. Novak, 2007, Investigation of reductive dechlorination supported by natural organic carbon.

- Groundwater Monitoring and Remediation, volume 27, issue 4, pages 53-62, [doi: 10.1111/j.1745-6592.2007.00173.x](https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2007.00173.x).
- Regan, S., P. Hynds, and R. Flynn, 2017, An overview of dissolved organic carbon in groundwater and implications for drinking water safety. *Hydrogeology Journal*, volume 25, pages 959-967, [doi: 10.1007/s10040-017-1583-3](https://doi.org/10.1007/s10040-017-1583-3).
- Roslev, P., M.B. Larsen, D. Jørgensen, and M. Hesselsoe, 2004, Use of heterotrophic CO<sub>2</sub> assimilation as a measure of metabolic activity in planktonic and sessile bacteria. *Journal of Microbiological Methods*, volume 59, issue 3, pages 381-393, [doi: 10.1016/j.mimet.2004.08.002](https://doi.org/10.1016/j.mimet.2004.08.002).
- Routh, J., E.L. Grossman, E.M. Murphy, and R. Benner, 2001, Characterization and origin of dissolved organic carbon in Yegua groundwater in Brazos County, Texas. *Groundwater*, volume 39, issue 5, pages 760-767, [doi: 10.1111/j.1745-6584.2001.tb02367.x](https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2001.tb02367.x).
- Šantrůčková, H., M.I. Bird, D. Elhottavá, J. Novák, T. Pícek, M. Šimek, and R. Tykvá, 2005, Heterotrophic fixation of CO<sub>2</sub> in soil. *Microbial Ecology*, volume 49, number 2, pages 218-225, [doi: 10.1007/s00248-004-0164-x](https://doi.org/10.1007/s00248-004-0164-x).
- Servais, P., A. Anzil, and C. Ventresque, 1989, Simple method for determination of biodegradable dissolved organic carbon in water. *Applied Environmental Microbiology*, volume 55, issue 10, pages 2732-4, [doi: 10.1128/AEM.55.10.2732-2734.1989](https://doi.org/10.1128/AEM.55.10.2732-2734.1989).
- Shen, Y., F.H. Chapelle, E.W. Strom, and R. Benner, 2015, Origins and bioavailability of dissolved organic matter in groundwater. *Biogeochemistry*, volume 122, issue 1, pages 61-78, [doi: 10.1007/s10533-014-0029-4](https://doi.org/10.1007/s10533-014-0029-4).
- Sleighter, R.L., and P.G. Hatcher, 2008, Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM) along a river to ocean transect of the lower Chesapeake Bay by ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Marine Chemistry*, volume 110, issues 3-4, pages 140-152, [doi: 10.1016/j.marchem.2008.04.008](https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.04.008).
- Spohn, M., 2015, Microbial respiration per unit microbial biomass depends on litter layer carbon-to-nitrogen ratio. *Biogeosciences*, volume 12, issue 3, pages 817-823, [doi: 10.5194/bg-12-817-2015](https://doi.org/10.5194/bg-12-817-2015).
- Sun, L., E.M. Perdue, J.L. Meyer, and J. Weis, 1997, Use of elemental composition to predict bioavailability of dissolved organic matter in a Georgia river. *Limnology and Oceanography*, volume 42, issue 4, pages 714-721, [doi: 10.4319/lo.1997.42.4.0714](https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.4.0714).
- Thayalakumar, T., M.J. Lenahan, and K.L. Bristow, 2015, Dissolved organic carbon in groundwater overlain by irrigated sugarcane. *Groundwater*, volume 53, issue 4, pages 525-530, [doi: 10.1111/gwat.12258](https://doi.org/10.1111/gwat.12258).
- Thomas, L.K., M.A. Widdowson, J.T. Novak, F.H. Chapelle, R. Benner, and K. Kaiser, 2012, Potentially bioavailable natural organic carbon and hydrolyzable amino acids

- in aquifer sediments. *Groundwater Monitoring and Remediation*, volume 32, issue 4, pages 92-95, [doi: 10.1111/j.1745-6592.2012.01406.x](https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2012.01406.x).
- Thurman, E.M., 1985, *Organic Geochemistry of Natural Waters*, 497 pages, [doi: 10.1007/978-94-009-5095-5](https://doi.org/10.1007/978-94-009-5095-5).
- Volk, C.J., C.B. Volk, and L.A. Kaplan, 1997, Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in streamwater. *Limnology and Oceanography*, volume 42, issue 1, pages 39-44, [doi: 10.4319/lo.1997.42.1.0039](https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.1.0039).
- Vroblecky, D.A., 1997, Remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated ground water in the vicinity of a jet-fuel tank farm, Hanahan, South Carolina. US Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 96-4251, [doi: 10.3133/wri964251](https://doi.org/10.3133/wri964251).
- Weishaar, J.L., G.R. Aiken, B.A. Bergamaschi, M.S. Fram, R. Fuji, and K. Mopper, 2003, Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology*, volume 37, issue 20, pages 4702-4708, [doi: 10.1021/es030360x](https://doi.org/10.1021/es030360x).
- Weiss, M., and M. Simon, 1999, Consumption of labile dissolved organic matter limnetic bacterioplankton: The relative significance of amino acids and carbohydrates. *Aquatic Microbial Ecology*, volume 17, pages 1-12, [doi: 10.3354/AME017001](https://doi.org/10.3354/AME017001).
- Wiedemeier, T.H., H.S. Rifai, C.J. Newell, and J.T. Wilson, 1999, *Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface*. John Wiley and Sons, [doi: 10.1002/9780470172964](https://doi.org/10.1002/9780470172964).

## 10 Soluciones de los ejercicios

### Solución del Ejercicio 1

Un miligramo por litro de COD dividido por el peso atómico del carbono (12) multiplicado por 1,000.

$$\frac{1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1,000 \frac{\text{mg}}{\text{g}}} \cdot 1,000,000 \frac{\mu\text{moles}}{\text{mol}} = 83.3 \frac{\mu\text{moles}}{\text{L}}$$

[Regresar al Ejercicio 1](#) ↗

### Solución del Ejercicio 2

Por lo general, menos de 1 mg/L (83.3  $\mu\text{mole/L}$ ).

[Regresar al Ejercicio 2](#) ↗

### Solución del Ejercicio 3

Según su estudio, Leenheer et al. (1974) realizaron cuatro observaciones principales:

- 1) Las concentraciones de COD en el agua subterránea generalmente son mucho más bajas que las comúnmente encontradas en agua superficial, con concentraciones medias que oscilan entre 0.5 y 0.7 mg/L (41.7 a 58.3  $\mu\text{mol/L}$ );
- 2) Un acuífero somero en Florida que recibía recarga activa de agua superficial tenía concentraciones de COD mucho más altas (15 mg/L; 1,250  $\mu\text{mol/L}$ ) que los pozos que extraían agua del acuífero Floridan más profundo (1.4 a 0.1 mg/L; 117 a 8.3  $\mu\text{mol/L}$ ) que no estaba recargado inmediatamente por agua superficial;
- 3) no hay diferencias estadísticamente significativas en las concentraciones de COD entre acuíferos con diferentes litologías; y,
- 4) había correlaciones estadísticas claras entre las concentraciones de COD, la conductividad específica y la alcalinidad.

[Regresar al Ejercicio 3](#) ↗

## Solución del Ejercicio 4

Existen tres fuentes principales de COD en el agua subterránea. La primera son fuentes alóctonas derivadas de material vegetal en la superficie terrestre y transportadas a los acuíferos mediante la infiltración del agua de recarga. El COD alóctono suele ser la principal fuente de COD en los acuíferos de agua someras. La segunda fuente principal es el COD autóctono derivado del carbono orgánico particulado que se depositó junto con los sedimentos del acuífero en el momento de su formación. El COD autóctono suele ser una fuente más importante de COD en acuíferos confinados más profundos. Por último, existen fuentes antropogénicas (carbono derivado de actividades humanas) de COD. Estas fuentes antropogénicas incluyen contaminantes químicos como agua residual proveniente del alcantarillado, hidrocarburos de petróleo o solventes clorados, COD derivado de actividades agrícolas y prácticas de cría de animales.

[Regresar al Ejercicio 4](#) ↑

## Solución del Ejercicio 5

Absorción UV y fluorescencia UV.

[Regresar al Ejercicio 5](#) ↑

## Solución del Ejercicio 6

Entre 0.2 y 1% por día.

[Regresar al Ejercicio 6](#) ↑

## Solución del Ejercicio 7

Bio ensayos de producción/consumo de dióxido de carbono a lo largo del tiempo durante la incubación de muestras de agua subterránea.

[Regresar al Ejercicio 7](#) ↑

## 11 Anotaciones

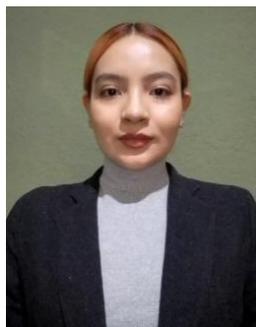
$A_r$	valor de absorción UV a 254 nm (adimensional)
$A_{254}$	absorción a 254 nm en unidades de metro inverso ( $L^{-1}$ )
$\alpha_r$	coeficiente de absorción ( $L^{-1}$ )
$C_1, C_2$	constantes de integración ( $M/L^3$ )
$COD$	concentración de COD en unidades de miligramos por Litro (mg/L)
$k$	tasa de velocidad de remoción de primer orden ( $T^{-1}$ )
$r$	longitud de la trayectoria (L)
$SUVA_{254}$	absorción ultravioleta específica a 254 nm (adimensional)
$t$	tiempo ocurrido desde el evento de recarga (T)
$x(t)$	concentraciones de COD como función de tiempo, generalmente se expresan en micromoles por litro ( $M/L^3$ )

## 12 Acerca del Autor



El **Dr. Francis H. Chapelle** estudió en la Universidad de Maryland (Licenciatura en Música y Licenciatura en Geología), posteriormente cursó la Maestría y el Doctorado en Geología en la Universidad George Washington. Se desempeñó como hidrólogo investigador en el *United States Geological Survey* desde 1979 hasta 2021. Sus líneas de investigación se centran en describir los procesos microbianos que afectan la química del agua subterránea en sistemas acuíferos prístinos y contaminados. Es autor del libro de texto *Ground-Water Microbiology and Geochemistry, 2nd Edition* (John Wiley y Sons, 2003) y autor del libro titulado *The Hidden Sea* (The National Groundwater Association, 2000) en el cual describe el agua subterránea y los sistemas acuíferos. Por sus investigaciones ha recibido el Premio Nacional para la Sostenibilidad Ambiental otorgado por *Renew America*, Washington D.C. (1996), el Premio O.E. Meinzer en Hidrogeología otorgado por la *Geological Society of America* (2000), así como el Premio al Servicio Distinguido otorgado por la *U.S. Geological Survey* (2008).

## 13 Acerca de la Traductora



**Montserrat San Martín-Velasco** es egresada de la Licenciatura en Geografía de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) con experiencia en análisis de datos espaciales y producción cartográfica. Actualmente, se especializa en el estudio del agua subterránea desde un enfoque interdisciplinario, mismo que incluye la geografía política e hidrogeología. A este respecto, desarrolla su tema de investigación referente a la gestión compartida de acuíferos transfronterizos.

Considere suscribirse a la lista de correo de The Groundwater Project y manténgase informado sobre los lanzamientos de libros nuevos, eventos y formas de participar en The Groundwater Project. Cuando se registra en nuestra lista de correo electrónico, nos ayuda a construir una comunidad mundial del agua subterránea. [Registrarse](#).



## Modificaciones de la Versión Original en Inglés

Se redujo un punto el tamaño de letra en los apartados: Prólogo de The Groundwater Project y Prólogo; y,

Se tradujeron las siguientes siglas al español: DOC (COD), TDS (TSD), POC (COP), DOM (MOD), AOC (COA), DIC (CID), TPH (HTP),  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $^{13}\text{C}$ -RMN), DOC: TN (COD: NT)