

Algunos ensayos analíticos de laboratorio realizados utilizando tomamuestras de succión cerámicos y de teflón con aguas residuales urbanas

K. El Mabrouki¹, A. Castillo², J.J. Cabrera³ y J.J. Cruz San Julián¹

1. Instituto del Agua (Universidad de Granada), C/Rector López Argüeta, s/n.18071 Granada.
2. CSIC e Instituto del Agua (Univ. Granada).
3. EMASAGRA.

RESUMEN. Se exponen los resultados de retención-liberación obtenidos en laboratorio para tres tipos de tomamuestras de succión (dos de tipo cerámico y uno de teflón). Los ensayos se realizaron con aguas desionizadas, "limpias" y residuales urbanas, y las determinaciones analizadas fueron la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), demanda química de oxígeno (DQO), sólidos en suspensión (SS), coliformes fecales (CF), coliformes totales (CT), estreptococos fecales (EF), clostridios sulfito-reductores (CSR), bacterias aerobias a 22°C (BA22) y a 37 °C (BA37), así como los principales aniones y cationes mayoritarios.

ABSTRACT. The chemical validity of porous cups samplers to extract interstitial water is evaluated with a laboratory study. The aim of the present study was to compare the ion retention and release of three kinds of ceramic and one PTFE porous cups using desionized water and wastewater.

The parameters analyzed were biological oxygen demand, chemical oxygen demand, suspended solids, faecal coliforms, total coliforms, fecal streptococci, sulphur-reducing chlostridia, aerobic bacteria to 22°C and to a 37 °C, and the principals ions.

1.- Introducción.

En los últimos años ha cobrado interés el estudio de la ZNS, ya que es clave para comprender, entre otros, los procesos de recarga y de contaminación de las aguas subterráneas. Para la toma de muestras de agua intersticial se utilizan tomamuestras de succión, equipados fundamentalmente con cápsulas cerámicas y de teflón, las primeras de distintas características. Aunque se han realizado ensayos de laboratorio para conocer la idoneidad de estas cápsulas frente a un gran número de determinaciones analíticas, aún falta experimentación al respecto, sobre todo en lo referente a determinaciones microbiológicas. De la bibliografía consultada, la mayoría de los trabajos estudian el comportamiento de cápsulas cerámicas, en las que se detectan tanto problemas de retención, como de liberación. Gover et al (1970) recomiendan un primer lavado de las cápsulas con ácido clorhídrico diluido, seguido de un lavado con agua

destilada, a fin de reducir la liberación de compuestos del material cerámico.

Otros autores han analizado el comportamiento de cápsulas de diferente tipo; así, Zimmerman et al. (1978) comparan cápsulas cerámicas frente a otras de teflón, concluyendo que estas últimas presentan menores inconvenientes analíticos. Long (1978) analiza cápsulas de vidrio poroso, totalmente inertes, pero con el inconveniente de su extrema fragilidad. Starr (1985) utiliza cápsulas porosas de vidrio sintetizado, constatando que el gran tamaño de poros, 10-16 micras, dejaban pasar las arcillas. Bottcher et al. (1984) estudian el efecto del lavado con ácido en la adsorción y la desorción de ortofosfatos con diferentes tipos de cápsulas.

Este trabajo incide en el estudio de una serie de determinaciones de interés en el seguimiento de contaminación orgánica; y de forma más específica, en el de las aguas residuales urbanas, que como es conocido se utilizan, brutas o depuradas, para el regadío y la recarga de acuíferos en muchas áreas españolas. En concreto, y como ya se ha expuesto con anterioridad, se presta especial atención al seguimiento de la DBO₅, DQO y de los principales microorganismos indicadores de contaminación fecal: coliformes fecales (CF), Coliformes totales (CT), estreptococos fecales (EF), clostridios sulfito-reductores (CSR) y bacterias aerobias a 22°C (BA22) y 37 °C (BA37). De forma complementaria, también se realizaron ensayos de retención-liberación para otros constituyentes habituales del agua, como: nitratos, nitritos, amonio, fosfatos, cloruros, sulfatos, calcio, magnesio, sodio y potasio. Todos los ensayos se realizaron en laboratorio, utilizando tres tipos de cápsulas de uso común en España; estas fueron una de cerámica de procedencia valenciana, denominada para este trabajo cerámica "industrial"; otra de cerámica de procedencia francesa, de calidad contrastada, denominada aquí cerámica "científica"; y por fin otra de teflón, de procedencia danesa.

2.- Material y métodos.

Las principales características de las cápsulas ensayadas se exponen en la Tabla 1, si bien se desconocen las propiedades de la cerámica "industrial".

Tabla 1. Característica físicas de dos de las cápsulas estudiadas.

	Teflón	Cerámica "Científica"
Tamaño de poros	2 μ	3 μ
Dimensiones	DI 21 mm x L 95 mm	DI 51,5 mm x L 88,2 mm
Cond. hidráulica	3,31 E-07 cm.s ⁻¹	9,5 E-06 cm.s ⁻¹
Peso	50 g	160 g

Las cápsulas de cerámica "científica" fueron fabricadas por SDEC (Francia), y contiene proporciones variables de kaolinita, aluminio, aglomerados de arcilla y otros componentes. Las de teflón fueron adquiridas en PRENART EQUIPMENT APS (Dinamarca). En un primer momento, las cápsulas estudiadas fueron lavadas con agua desionizada y posteriormente sometidas a succiones de 40 y 60 cbar, al tiempo que se controlaron las pérdidas de presión y los volúmenes recolectados. Una vez lavadas las cápsulas, se volvió a repetir la experiencia para analizar las muestras obtenidas y comprobar posibles fenómenos de liberación.

Para el estudio del pH, conductividad, DBO, DQO, CF, CT, EF, CSR, BA22 y BA37, las cápsulas se introdujeron en agua residual urbana, de distintas cargas, procedente de la ciudad de Granada. Tras aplicar una succión constante de 60 cbar, se tomaron muestras del interior y exterior de las cápsulas.

Dada la extrema importancia de las condiciones de luz, temperatura y tiempo de recolección en la composición microbiológica de las aguas, así como en la degradación de la materia orgánica, el ensayo se realizó a una temperatura constante de 20 °C y en ausencia de luz. No obstante, y para comprobar la variabilidad temporal, se tomaron muestras para su análisis a las 24, 48, 75 y 96 horas de dentro y fuera de las cápsulas; las determinaciones realizadas en esas condiciones fueron las de CF, CT, EF, CSR, BA22 y BA37.

De forma complementaria se estudió también la retención-liberación de los principales constituyentes del agua; para ello, se prepararon soluciones patrón, mezcla de distintas concentraciones de: nitratos, nitritos, fosfatos, cloruros, sulfatos y otro de distintas concertaciones de amonio, sodio, calcio, magnesio y potasio; la presión de vacío aplicada fue de 60 cbar. No obstante, para comparar el fenómeno de adsorción antes y después de sumergir las cápsulas en agua residual urbana de distintas cargas, se realizaron estos mismos ensayos con distintas soluciones patrón de cada uno de los mismos aniones y cationes mencionados anteriormente.

Los métodos analíticos utilizados fueron los siguientes: DBO₅ el de Winkler, DQO el de oxidación por dicromato, aniones y cationes por cromatografía iónica Dionex 300.

Para coliformes totales se utilizó el método de filtración de membrana (0,45 micras) con medio de cultivo de Agar Tergitol 7 (Chapman TTC), incubando las placas a 37°C durante 24 h, y a 44°C durante 24 h para coliformes fecales. Para estreptococos fecales se utilizó el método de filtración de membrana (0,45 micras), utilizando como medio de cultivo el Agar-Glucosa-Fosfato-Azida-Trifenil Tetrazoilo

(Slannetz y Batley), incubando las placas a 37°C durante 48 horas. Para clostridio sulfito-reductores se utilizó el método de recuento en tubos, con medio de cultivo Agar SPS, e incubando a 37°C durante 48 horas. Para bacterias aerobias se empleó el método de siembra en superficie sobre Agar nutritivo, incubando a 22°C durante 72 horas (BA22) y a 37°C durante 48 horas (BA37). Los análisis en todos los casos se realizaron dentro de las siguientes 24 horas a la toma de muestra.

3.- Resultados y discusión.

La Figura 1 muestra la relación tiempo-volumen de agua recolectada para los tres tipos de cápsulas ensayadas. Como se puede observar, la cápsula de cerámica "científica" fue la que reflejó una mayor admisión, debida tanto a su permeabilidad (tamaño de poros de 3 micras), como a su mayor superficie de admisión. Las cápsulas de cerámica "industrial" y de teflón mostraron un comportamiento similar en los primeros 120 minutos, si bien hay que resaltar la menor superficie de admisión de esta última, compensada por su mayor permeabilidad (2 micras frente a 0,4 micras de tamaño de poros). El volumen de muestra tomada por este tipo de tomamuestras, (en inmersión) fue directamente proporcional a la duración de la aplicación del vacío.

No obstante, la experimentación de campo con cápsulas cerámicas demuestra que, a saturación, y con una presión de vacío de 60 cbar, se necesitan de 1 a 3 días para recoger un volumen suficiente de muestra, hecho condicionado por varios factores relacionado con las características del suelo. Este hecho, presenta serios inconvenientes para la medida de parámetros tales como nitritos, amonio, DBO₅, DQO, y determinaciones microbiológicas, que presentan en todos los casos gran variabilidad temporal, siendo todos ellos indicadores habituales en contaminaciones de origen orgánico.

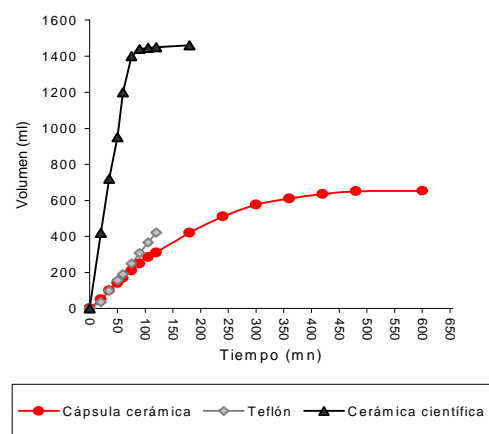


Fig. 1. Relación tiempo- volumen de agua recolectada en condiciones de inmersión en agua desionizada para los tres tipos de cápsulas ensayadas, tras aplicar un vacío de 60 cbar.

La Figura 2 muestra la relación entre tiempo – presión residual de vacío en las mismas condiciones que para la Figura 1.

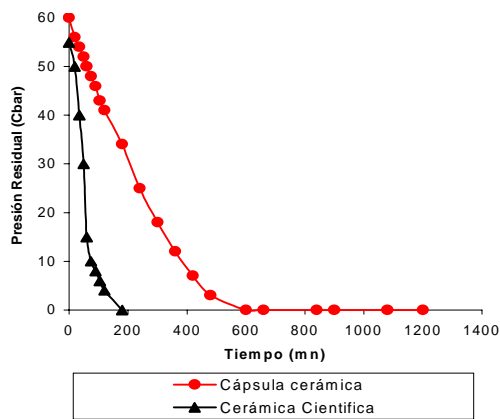


Fig. 2. Relación tiempo – presión de vacío residual en las mismas condiciones de la Figura 1.

En la Figura 3 se expone el comportamiento del pH y la conductividad en las cápsulas ensayadas, con inmersión en agua residual. Como puede observarse, el pH sufre en todos los casos un aumento en el interior de las cápsulas, más notable para el caso de la cerámica “industrial”. Sin embargo, los valores de conductividad se mantienen salvo en el caso de la cerámica “industrial”, en la que disminuyen sensiblemente.

Este comportamiento de la conductividad puede ser debido a los fenómenos de retención observados en la cerámica “industrial”, que se comentan más adelante. Por lo que respecta al pH, Grossmann et al (1988) relacionan la subida del pH en el interior de cápsulas cerámicas con la actividad de los microorganismos, mientras que Hetsh (1979) lo relaciona con procesos de desnitrificación; según Morell et al (1998) las cápsulas cerámicas aportan cerca de un 20 % de bicarbonatos, y ello podría ser otra causa para explicar dicha subida del pH.

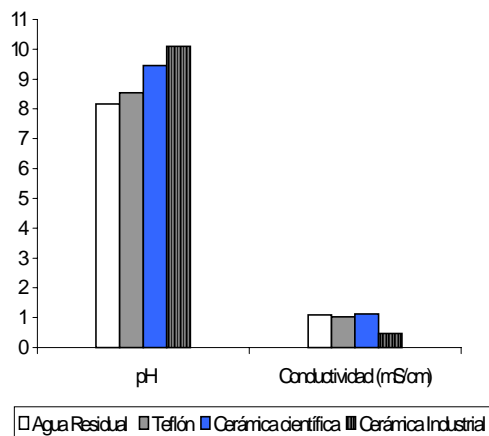


Fig. 3. Comportamiento del pH y conductividad en los tres tipos de cápsulas estudiadas, sumergidas en agua residual urbana.

El comportamiento de la DBO₅, DQO y SS se muestra en la Figura 4. Como puede observarse, existe un notable descenso, superior al 50 % en todos los casos, en los valores obtenidos del agua del interior; para la cerámica “industrial”, la disminución fue máxima, del 76% para la DBO₅, 61% para la DQO, y 99% para SS; así pues, el tamaño de poros actuaría como un filtro bastante efectivo para la materia orgánica y SS.

En las cápsulas de cerámica “científica” y de teflón, con tamaños de poros de 3 y 2 micras, respectivamente, hubo también pérdida de carga orgánica, que pudo ser causada por colmatación de los poros por los SS.

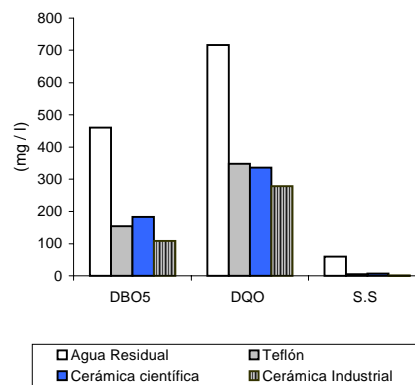


Fig. 4. Comportamiento de la DBO₅, DQO y SS en las tres cápsulas ensayadas, sumergidas en agua residual urbana.

En la Tabla 2 se exponen los porcentajes de recuperación obtenidos para las cápsulas ensayadas y las determinaciones microbiológicas realizadas. Como se observa, los porcentajes de recuperación son muy bajos, en las condiciones de ensayo, con aguas residuales muy cargadas (ver composición en Tabla 3). Los valores de recuperación más altos fueron los obtenidos por las cápsulas de teflón. Las BA fueron las que más facilidad presentaron para atravesar las paredes de las cápsulas estudiadas, sin embargo, es posible que la ausencia de condiciones estériles iniciales hubiera propiciado el crecimiento de BA37, que en ese caso se deberían a una contaminación ambiental. La ausencia de CSR se debió a problemas de estimación de una dilución correcta a la hora del análisis.

Tabla 2. Porcentajes de recuperación de los microorganismos estudiados en las cápsulas ensayadas, sumergidas en agua residual concentrada.

	% Rend. C. Teflón	% Rend. C. "Científica"	% Rend. C. Industrial"
CT (ufc/100ml)	1.05	0.20	0.04
CF (ufc/100ml)	0.31	0.00	0.02
EF (ufc /100ml)	0.04	0.00	0.04
CSR (ufc/20 ml)	0.00	0.00	0.00
BA22 (ufc/1ml)	13.21	1.90	0.00
BA37 (ufc/1ml)	60.00	0.40	0.60

Tabla 3. Composición de las aguas residuales utilizadas en el estudio microbiológico.

	Agua residual concentrada	Agua residual diluida
DBO (mg/l)	490	30
DQO (mg/l)	640	65
SS (mg/l)	220	18
CT (ufc/100ml)	1.70E+07	5.59E+05
CF (ufc/100ml)	4.50E+06	1.68E+05
EF (ufc/100ml)	1.18E+06	1.45E+04
CSR (ufc/20 ml)	2.00E+04	3.50E+03
BA22 (ufc/1ml)	5.00E+06	5.00E+05
BA37 (ufc/1ml)	2.50E+06	1.10E+05

La Tabla 4 expone los rendimientos obtenidos para un agua residual diluida (ver composición en Tabla 3). Como puede observarse, en condiciones de menor carga aumentan los rendimientos, si bien estos siguen siendo insuficientes aún en el caso de las cápsulas de teflón. Este mejor comportamiento pudo ser debido al menor efecto de colmatación ejercido en este caso por los SS, efecto, que es de suponer tendrá menor influencia en campo, donde el agua que afluye a las cápsulas viene previamente filtrada.

Sin embargo, porcentajes de recuperación más elevados fueron observados en las cápsulas cerámicas, que pudieron ser debido al crecimiento de bacterias en el interior de las mismas, puesto que el tiempo transcurrido entre la aplicación del vacío y la toma de muestra (de una hora para el teflón) fue de 2 horas para las cápsulas de cerámica “científica” y de 9 horas para las de cerámica “industrial”.

Tabla 4. Porcentajes de recuperación de los microorganismos estudiados, para las cápsulas ensayadas, sumergidas en agua residual diluida.

	% Rend. C. Teflón	% Rend. C. "Científica"	% Rend. C. "Industrial"
CT (ufc/100ml)	4.65	53.67	10.20
CF (ufc/100ml)	1.19	10.12	7.74
EF (ufc /100ml)	0.00	13.79	3.45
CSR (ufc/20 ml)	0.00	0.00	0.00
BA22 (ufc/1ml)	19.61	94.12	27.45
BA37 (ufc/1ml)	7.27	81.82	13.64

Como muestra de lo comentado anteriormente, la Figura 5 representa la evolución de los microorganismos en el interior de una cápsula de cerámica “industrial” durante las 96 horas siguientes a la aplicación del vacío; se observa que durante las primeras 24 horas, CT, CF y EF presentan un crecimiento lineal; durante las 48 horas siguientes se mantienen y a partir de las 75 horas sufren un descenso. Sin embargo, BA sufren un notable descenso en las primeras horas, posiblemente relacionado con las condiciones ambientales del interior de la cápsula.

En la Figura 6 se expone la evolución de los mismos microorganismos, pero en este caso en el exterior de la cápsula. Como puede observarse, el comportamiento es

algo diferente; por un lado, las BA crecen desde el primer momento, y por otro, hay un decrecimiento de todos los microorganismos a partir de las 9 horas, posiblemente debido a una mayor competencia del medio.

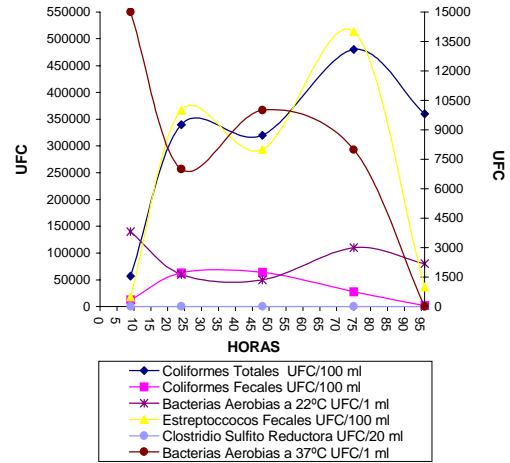


Fig. 5. Evolución de los microorganismos estudiados en el interior de una cápsula de cerámica “industrial”.

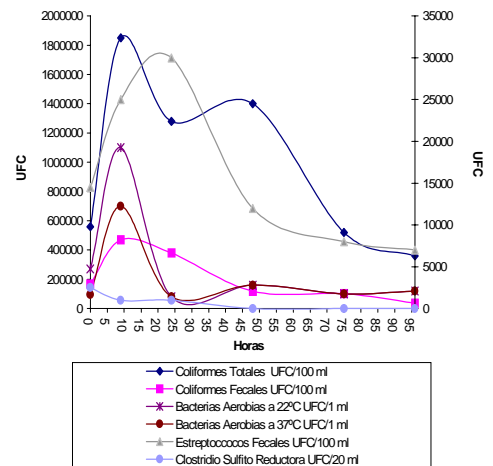


Fig. 6. Evolución de los microorganismos estudiados en el exterior de la cápsula.

El comportamiento de los constituyentes mayoritarios se expone en la Figura 7; como puede observarse, el comportamiento de las cápsulas de teflón es bastante aceptable, obteniéndose porcentajes de recuperación del 103% para cloruros y calcio, 102% para nitratos y sodio, 97% para potasio, 96% para magnesio y sulfatos, 95% para amonio y de 89% para fosfatos. Los valores de recuperación superiores al 100% podrían explicarse por fenómenos de liberación (de 1 a 2 mg/l para cloruros, calcio y sodio) y de precisión o errores analíticos.

Las cápsulas cerámicas “científicas” presentaron también un excelente comportamiento, con porcentajes de recuperación del 99% para cloruros, 98% para calcio, 95% para sodio, 92% de nitratos, 88% para sulfatos, 85% para potasio y magnesio, 84% para amonio y 63% para fosfatos.

Por último, las cápsulas de cerámica “industrial” presentaron, como era de esperar por su propio sistema de fabricación, valores más deficientes y erráticos, con porcentajes de recuperación del 173% para sodio, 104% para magnesio, 70% para calcio, 66% para nitritos, 62% para amonio, 60% para cloruros, 40% para nitratos y potasio, 5% para sulfatos y 0% para fosfatos. No obstante, los rendimientos obtenidos por las mismas cápsulas durante los primeros ensayos con disoluciones patrón de cada elemento por separado, fueron más elevados obteniéndose porcentajes de 101% para calcio y sodio, 96% para nitratos, 92% para cloruros, 93% para magnesio, 77% para potasio y amonio, 29% para sulfatos y 0% para fosfatos.

Una probable colmatación de las cápsulas podrían explicar el descenso en los rendimientos después de haber sumergido varias veces las cápsulas en agua residual urbana con distintas cargas orgánicas; este hecho indica que la vida media de las cápsulas de depende en gran medida de la colmatación de los poros, que disminuyen los porcentajes de recuperación obtenidas por las mismas. Esa vida media es difícil de estimar en laboratorio, porque este efecto de colmatación se ve muy disminuido en campo.

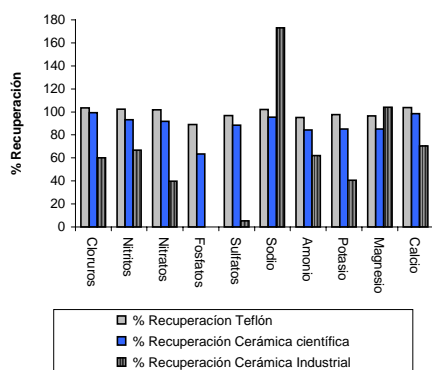


Fig. 7. Porcentajes de recuperación obtenidos para los principales constituyentes del agua estudiados y los tres tipos de cápsulas de vacío ensayadas.

4.- Conclusiones.

- Se constata la necesidad de comprobar el comportamiento de las diferentes cápsulas de succión antes de su empleo experimental en campo. Especial importancia tienen estos controles en las cápsulas de cerámica “industrial”, que pueden tener distintas características de unos lotes a otros (e incluso de unas a otras), debido a diferencias en el material de cerámica utilizado y en el grosor de las paredes, una de las razones para explicar las diferencias de rendimientos obtenidos por otros autores. Además, en ensayos de succión en laboratorio, estudiando distintos lotes, se han comprobado diferencias importantes de permeabilidad, posiblemente debidas a falta de homogeneidad en los grosores de las paredes.

- Se ha comprobado el pernicioso efecto que sobre los rendimientos de recuperación ejerce la colmatación de los poros por los SS que aportaron las aguas residuales urbanas

utilizadas en laboratorio. Este fenómeno podría explicar, entre otros, los diferentes valores de recuperación obtenidos, con respecto a los de otros autores, para nitratos, DBO5 y DQO, entre otras determinaciones, en las cápsulas de cerámica “industrial”.

- En general, las determinaciones bacteriológicas realizadas dieron porcentajes de recuperación muy bajos con las cápsulas de mayor tamaño de poro (3 y 2 micras). Los rendimientos de recuperación fueron mayores cuando se trabajó con aguas residuales diluidas, con menor concentración en SS; en estas condiciones se obtuvieron unos rendimientos altos para BA en las cápsulas de cerámica “científica”, si bien queda la duda sobre posibles crecimientos poblacionales en el interior de estas.

- A este respecto, se ha constatado una alta cinética poblacional de los grupos bacterianos estudiados, tanto en el interior de cápsulas cerámicas, como en el exterior, y todo ello bajo condiciones ambientales controladas; ello ha dificultado la correcta interpretación de los resultados obtenidos. Por todo ello, cabe concluir que, en principio y en condiciones de laboratorio, las cápsulas de succión estudiadas no son idóneas para realizar estudios de microbiología. Queda realizar los pertinentes estudios de campo, donde las aguas residuales filtradas, con menores cargas orgánicas y sin SS, pueden deparar cambios significativos. En cualquier caso, no se desprecian los resultados orientativos que han sido obtenidos en laboratorio, y cuyas posibles aplicaciones están aún por analizar.

- Para la mayor parte de los constituyentes habituales del agua, se ha constatado un excelente comportamiento de las cápsulas de teflón y de cerámica “científica”. Las cápsulas de cerámica “industrial” arrojaron resultados más dispares, y muy diferentes antes y después de pasarlas por aguas residuales con alto contenido en SS; este tipo de cápsulas (con un tamaño de poro de aproximadamente 0,4 micras) dio un aceptable rendimiento al principio, el cual bajó considerablemente después, posiblemente por colmatación de los poros tras realizar los ensayos con aguas residuales. En campo es previsible que el rendimiento sea más estable con el tiempo, si bien se llama la atención sobre la vida media de este tipo de cápsulas de bajo tamaño de poro.

Todo esos factores limitan la utilización de las cápsulas cerámicas o de teflón a estudios sólo orientativos en un principio en el caso del estudio microbiológicos, a falta de seguir investigando en esta línea.

Referencias.

- Alberts.E. E., Burwell. R. E. y Schuman. G. E. 1977. Soil Nitrate nitrogen determined by coring and solution extraction techniques. *Soil. Sc. Soc. Am. J.*, 41, 90-92.
- Botcher. A. B., Miller. L. W., y Campbell. K. L. 1984. Phosphorus adsorption in various soil water extraction cup materials: effect of acid wash. *Soil. Sc.*, 137, 239-244.
- Grover. B. L y Lamborn. R. E. 1970. Preparation of porous cups to be used for extraction of soil water having low solute concentrations. *Soil. Sc. Soc. Am. J.*, 34, 706-708.
- Harris. A. R., y Hansen. E. A. 1975. A new ceramic cup soil water sampler. *Soil. Sc. Soc. Am. Proc.*,39, 157-158.

- Long, L. F. 1978. Glass filter soil solution sampler. *Soil. Sc. Soc. Am. J.*, 4, 834-835.
- Morell, I y Sanchez Perez, J. M. 1998. Evaluación de tomamuestras de cápsulas porosas bajo condiciones de laboratorio: Comparación entre cápsulas de cerámica y PETF. *Progresos en la investigación en zona no saturada*. Univ. Huelva. González y otros (Eds), pp: 89-108.
- Rasmussen, K. R. 1989. Aluminium contamination and other changes of acid soil solution isolated by means of porcelain suction-cups. *J. of Soil Science*, 40, 95-101
- Sánchez. Pérez, J. M., Morell, I 1994. Precauciones de uso de los tomamuestras de succión equipados con porcelana porosa. *Investigación en zona no saturada*. Univ. Jaume I. I. Morell (Ed). pp: 9-15.
- Starr, M. R. 1985. Variation in the quality of tension lysimeter soil water samples from a finnish forest soil. *Soil. Sc.*, 140, 453-461.
- Zimmerman, C.F., Price, M. T y Montgomery, J. R. 1978. A comparison of ceramic and teflon in situ samplers for nutrient pore water determinations. *Estuarine Coastal Mar. Sc.*, 7, 93-97.