

Atenuación Inducida Mediante Glucosa en Agua Subterránea Contaminada por Nitrato: Ensayo en Microcosmos de Flujo Continuo

/R. CARREY (1,*), N. OTERO (1), A. SOLER (1), G. VIDAL (1), C. AYORA (2), J.J. GÓMEZ ALDAY (3)

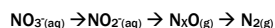
(1) Grupo de Mineralogía Aplicada i Medi Ambient. Dpt. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028, Barcelona, España.

(2) Instituto de Diagnostico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA- CSIC, C/Jordi Girona, 18, 08028 Barcelona, España.

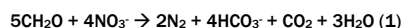
(3) Grupo de Teledetección y SIG. Instituto de Desarrollo Regional. Universidad de Castilla-La Mancha, Campus de Albacete 02071 Albacete, España.

INTRODUCCIÓN.

El nitrato (NO_3^-) es uno de los contaminantes más comunes de las aguas subterráneas. Su presencia está relacionada con el uso intensivo de fertilizantes sintéticos y orgánicos, residuos ganaderos así como pérdidas en pozos negros y redes de saneamiento. Muchas zonas de España presentan concentraciones en NO_3^- por encima del límite establecido para el agua de consumo humano ($50\text{mg NO}_3^-/\text{L}$). La reacción de desnitrificación transforma el NO_3^- en N_2 en su ciclo completo. Esta reacción se produce a través de diferentes etapas intermedias.



Este proceso redox actúa bajo condiciones anaerobias donde las bacterias obtienen la energía a partir de la reducción del NO_3^- oxidando materia orgánica (1) o compuestos inorgánicos como sulfuros (2) (Rivett et al., 2008) presentes en las rocas del acuífero.



En los sistemas naturales el principal limitante para la desnitrificación es la presencia de un donador de electrones. El estudio de la atenuación inducida es importante para poder realizar la remediación de la contaminación en aquellos lugares donde no existan las condiciones naturales para producir este proceso. Antes de la aplicación a escala de campo es necesario un amplio conocimiento del proceso que se produce en el sistema para evitar posibles efectos indeseables como la sulfato reducción bacteriana o la generación de nitrito. En este sentido,

es recomendable un estudio de laboratorio previo. Durante este trabajo experimental se aplicaron estudios multi-isotópicos, que han demostrado ser de gran utilidad para evaluar y describir este proceso (Kendall et al., 2007). El fraccionamiento asociado al proceso de desnitrificación produce el enriquecimiento en el NO_3^- residual de los isótopos pesados $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{15}\text{N}$ siguiendo una pendiente 1:2 (Böttcher et al., 1990). Asimismo, el fraccionamiento isotópico permite cuantificar el grado de atenuación que se está produciendo y por tanto la eficiencia de la remediación aplicada.

CONTEXTO GEOLÓGICO Y GEOGRÁFICO.

La cuenca endorreica de la Laguna de Pétrola se sitúa al SE de la Península Ibérica, en la provincia de Albacete. En la cuenca existe actividad agrícola (regadío) y ganadera. Además las aguas residuales de la localidad de Pétrola se vierten sin depurar en el vaso lagunar.

Desde el punto de vista hidrogeológico la cuenca está formada por dos acuíferos superpuestos; un acuífero confinado Jurásico, carbonatado, y un acuífero libre Cretácico de naturaleza siliciclástica. Las aguas de este acuífero Cretácico presentan una contaminación por NO_3^- que alcanza en algunos pozos valores de 133mg/L (Gómez-Alday et al., 2004)

ANTECEDENTES.

En un trabajo previo se estudió en laboratorio el potencial de atenuación natural de la contaminación de nitrato a cargo de un nivel rico en materia orgánica y sulfuros (pirita) llamado

ARMO (Carrey et al., 2009). Los resultados mostraron que este nivel tiene la capacidad de desnitrificar un flujo de agua subterránea de 5m/año con 100mg/L de nitrato durante seis años. Con los datos isotópicos obtenidos se cuantificó la atenuación real que se está produciendo en el campo observando que la mayoría de muestras analizadas apenas llegan al 15% de nitrato eliminado por desnitrificación.

OBJETIVOS.

El objetivo general del proyecto es la evaluación a escala de laboratorio de la inyección de una fuente externa de C (en forma de glucosa) para producir la atenuación del nitrato del agua de la cuenca. Asimismo también se estudió la evolución de la fauna bacteriana a lo largo del experimento y se realizó el cálculo del fraccionamiento isotópico asociado a dicha reacción.

METODOLOGÍA.

Para la consecución de este objetivo se plantea un experimento de flujo continuo (ensayo en columna), en el cual se ha utilizado la fracción sólida obtenida en un sondeo realizado durante la campaña de 2008. El agua utilizada, posee un contenido en NO_3^- de 50mg/L , y procede del sondeo 2581 que explota el acuífero Cretácico.

Esta simulación del medio a escala consistió en una columna de vidrio rellena con material de la cuenca mezclado con arena silíceo lavada (1:3) para aumentar la permeabilidad. Tanto el montaje como el desarrollo del experimento se han realizado en condiciones anaerobias, en atmósfera de Argón, manteniendo los niveles de

palabras clave: Desnitrificación, Microcosmos, Fraccionamiento isotópico, Bioestimulación

key words: Denitrification, Microcosms, Isotope fractionation, Biostimulation

O₂ por debajo del 0,3%. El flujo de agua en el sistema varió entre 0,1mL/min y 0,11mL/min.

Cada 3 días la fuente de carbono se inyectó en la parte superior del sedimento. La cantidad de glucosa utilizada varió a lo largo del experimento siendo al inicio la relación molar C/N 1,5:1 mientras que tras 39 días la relación pasó a ser 1,25:1 coincidente con la estequiometría de la reacción (1). El total de inyecciones realizadas fue de 40, durando el experimento 123 días.

Se ha determinado la concentración de carbono inorgánico disuelto (DIC), carbono orgánico disuelto (DOC), aniones (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻), y la composición isotópica ($\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$) del NO₃⁻. Se realizaron medidas de pH y Eh del agua en continuo, cada hora, durante todo el experimento. Además de los análisis químicos e isotópicos se realizaron diversos análisis biológicos como el cálculo de la población bacteriana a lo largo de las primeras inyecciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La evolución del NO₃⁻ a lo largo del experimento muestra una atenuación en la concentración seguida de un incremento pasadas 60 horas desde cada inyección (Fig 1). Esta recuperación en la concentración de NO₃⁻ es cada vez menos importante a lo largo del tiempo. Esta tendencia es debida a la aplicación puntual de la fuente de carbono y no constante a lo largo del tiempo. Durante las primeras inyecciones, la eliminación del NO₃⁻ está acompañada de un incremento del NO₂⁻ llegando a valores máximos de 30mg/L. La concentración de nitrato varía entre 0-15mg/L hasta el día 26 a partir del cual no se detecta NO₂⁻ en las muestras (Fig 1).

Tanto el NO₃⁻ como el NO₂⁻ son compuestos nocivos, por este motivo para evaluar la eficiencia de la bioestimulación se han considerado conjuntamente en forma nitrógeno (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) referido como N-NO_x⁻. Desde la primera inyección se produce una bajada del nitrógeno disuelto. La cantidad total de N-NO_x⁻ eliminado durante esta primera inyección fue del 48% mientras que en la siguiente se consiguió eliminar hasta un 60%. La casi total eliminación de N-NO_x⁻ se alcanza a partir del día 21, en la 7ª

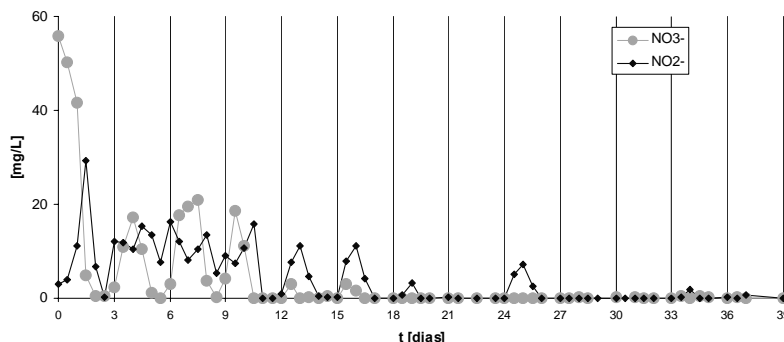


fig 1. Valores de la concentración (mg/L) de NO₃⁻ y NO₂⁻ durante los primeros 39 días. Cada división vertical corresponde con una inyección.

inyección eliminando el 98% del N-NO_x⁻. Las medidas de Eh y pH muestran una correlación positiva casi perfecta con la evolución de la concentración de N-NO_x⁻. La tendencia general a lo largo del experimento es hacia valores más reductores llegando a mediciones de -380mV. Estas condiciones de Eh en el agua son suficientemente reductoras como para poder generarse sulfato reducción. Sin embargo a lo largo del experimento la concentración de sulfato no presenta prácticamente ninguna variación, con valores similares al inicial de 320mg/L.

Isotópicamente, la atenuación de NO₃⁻ está acompañada de un incremento en la composición isotópica del nitrato, tanto $\delta^{15}\text{N}$ como el $\delta^{18}\text{O}$ con una pendiente de 0,98 (Fig 2). Con los datos isotópicos medidos, se realizó el cálculo del fraccionamiento asociado obteniendo valores de -12,2 y -13,1‰ en $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ respectivamente. Estos valores pueden ser aplicados en campo para evaluar la eficiencia de las actuaciones tomadas para inducir la desnitrificación.

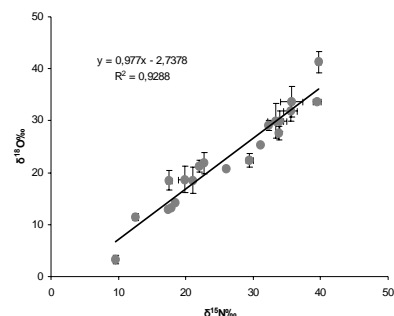


fig 2. $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ de las muestras tomadas durante el experimento.

CONCLUSIONES.

La glucosa es un compuesto capaz de eliminar el NO₃⁻ presente en el agua subterránea utilizando relaciones molares de C próximas a la

estequiométrica. Los primeros estadios de atenuación están acompañados de un incremento en la concentración de NO₂⁻ pudiendo empeorar la calidad del agua tratada. Aunque durante el experimento no se detectó sulfato reducción bacteriana, se llegaron a condiciones muy reductoras en el agua. En este sentido, cualquier leve cambio en el sistema puede variar el equilibrio químico generando la formación de HS-

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CICYT CGL-2008-06373-C03-01 del Gobierno Español, y PAC08-0187-6481 y PEIC11-0135-8842 de la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha.

REFERENCIAS.

Böttcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S., Schmidt, H.-L., 1990. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in sandy aquifer. *J. Hydrol.* **114**, 413-424.

Carrey R., Otero N., Soler A., Ayora C. Gómez-Alday J.J., 2009. Potencial de Atenuación natural del nitrato de las aguas subterráneas de la cuenca de Pétrola: Ensayos en microcosmos. *Macla* **11**, 49-50.

Gómez-Alday J.J., Castaño S., y Sanz D. 2004. Origen geológico del los contaminantes (sulfatos) presentes en las aguas subterráneas de la Laguna de Pétrola. (Albacete, España). *Resultados preliminares. Geogaceta*, **35**, 167-170.

Kendall, C., Elliott, E.M., Wanke, S.D., 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, Chapter 12, In: R.H. Michener and K. Lajtha (Eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 2nd edition, Blackwell Publishing, p. 375- 449.

Rivett M.O., Buss S.R., Morgan P., Smith J., Bemment C. 2008: Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research*, **42**, 4215-4232.