

APLICACIÓ DE LA MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG A L'ESTUDI D'ALGUNES AIGÜES POTABLES A CATALUNYA

per

J. M. TURA I SOTERAS *, J. BORBON I PARERA *,
A. M. MANICH I BOU **, I. OLIVELLA I PRATS ***

* Departament de Microscòpia Electrònica (I.T.Q.T.), C.S.I.C. Barcelona. ** Departament de Mecànica Tèxtil (I.T.Q.T.), C.S.I.C. Barcelona. *** Direcció General de Pesca. Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca de la Generalitat de Catalunya. Barcelona.

RESUM

Hom analitzà per Microscòpia Electrònica de Rastreig (S.E.M.) les aigües potables de diverses poblacions catalanes: Banyoles, Castelldefels, Molins de Rei, Reus, Tarragona, Valls, el Vendrell, Vilanova i la Geltrú, Sitges, Salou i Vilafranca del Penedès. La preparació de les mostres fou duta a terme filtrant sota buit mig litre d'aigua a través d'un filtre Nuclepore de 47 mm de diàmetre i 0,2 μm de porus. En cap de les mostres no foren trobades fibres d'asbests. Hom procedí a l'estudi morfològic de les partícules presents en suspensió a l'aigua, i hi trobà que les distribucions del nombre de partícules segons la grandària s'ajustaven a les d'una distribució de probabilitats discretes de Poisson. Hom també dugué a terme la caracterització elemental d'aquestes partícules en algunes de les mostres, per microanàlisi de raigs X dispersiva en energies (E.D.X.A.).

1. Introducció

Ens suggeriren aquest treball diverses publicacions d'autors nord-americans¹ i canadencs² que analitzaren aigua potable a llurs països. A la majoria de les ciutats més importants de l'Est del Canadà³ i a la ciutat de Chicago,⁴ hi trobaren fibres d'asbest, principalment en forma de *crisòlit*, en una quantitat superior a les 10.000 fibres per litre d'aigua. Amb el tractament de l'aigua potable (coagulació, floculació, sedimentació i filtració), aquesta xifra es reduí unes 300 vegades.

1. LAWRENCE, J., ZIMMERMANN, H. W., *Water Res.*, 10, 195-8 (1976).
2. KAY, G., *Water Pollution Control (Can.)*, 33-5 (Sept. 1973).
3. CUNNINGHAM, H. M., PONTEFRACT, R., *Nature (London)*, 232, 332-3 (1971).
4. LOGSDON, G. S., SYMONS, J. M., *J. Am. Water Works Assoc.*, 69, 499-506 (1977).

Les fibres d'asbest poden produir càncer gastro-intestinal.⁵ Experiments mèdics han permès de detectar asbests incrustats en pulmons de ratolins.⁶ Asbests injectats directament en ratolins han aparegut escampats per tot l'organisme.⁷

D'altra banda, la natura de les partícules presents en suspensió en aigües naturals, així com el cicle dels elements que les componen, ha estat estudiat per diversos autors relacionats a ⁸ i ⁹

2. Resultats i discussió

2.1. Anàlisi morfològica de les aigües

Amb el microscopi electrònic de rastreig (S.E.M.) hom procedí a l'estudi d'aigües potables de les companyies fornidores de les onze poblacions catalanes esmentades a la introducció. Cal remarcar el fet que durant aquest estudi no hagin estat trobats en cap de les mostres indicis de la presència de fibres d'asbests.

Taula 1

NOMBRE TOTAL DE PARTICULES PER CADA LITRE D'AIGUA
POTABLE ANALITZADA, DE LES ONZE POBLACIONS
CATALANES ESCOLLIDES

| Procedència de l'aigua | Milions de partícules/ litre d'aigua |
|------------------------|---|
| Banyoles | 0,9 |
| Castelldefels | 0,7 |
| Molins de Rei | 0,9 |
| Reus | 1,1 |
| Tarragona | 1,0 |
| Valls | 2,3 |
| El Vendrell | 4,8 |
| Vilanova i la Geltrú | 3,2 |
| Sitges | 0,7 |
| Salou | 0,5 |
| Vilafranca del Penedès | 1,3 |

5. TOFT, P., WIGLE, D., MERANGER, J. C., MAO, Y., *The Science of the Total Environment*, 18, 77-89 (1981).

6. CUNNINGHAM, H. M., MODDIE, C. A., LAWRENCE, G. A., PONTREFACT, R. D., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 6, 507-13 (1977).

7. WAGNER, J. C., BERRY, G., SKIDMORE, J. W., TIMBRELL, V., *Brit. J. Cancer*, 29, 252-269 (1974).

8. MARGALEF, R., *Ecologia*, Editorial Omega. Barcelona (1974).

9. MARGALEF, R., *Limnologia*, Editorial Omega. Barcelona (1984).

Les mostres foren preparades fent passar mig litre d'aigua problema a través d'un filtre de membrana de 47 mm de diàmetre i 0,2 μm de porus. Seguidament hom assecà el filtre durant tres hores a 70 °C i retallà un disc d'aproximadament 12 mm de diàmetre que fou muntat sobre un portamostres d'alumini. A continuació hom recobrí la mostra amb una capa d'or de 400 Å per tal de fer-la conductora i poder-la estudiar al microscopi.

La quantitat total de partícules en suspensió trobades per litre d'aigua filtrada és presentada a la taula 1.

2.2. Distribució estadística de l'amplada mitjana de les partícules

Considerarem d'interès comprovar la distribució estadística de l'amplada mitjana (*mean width*), paràmetre molt emprat en microscòpia electrònica¹⁰ per a treballs estadístics i que és definit per l'expressió:

$$A_m = \frac{2 \times \text{àrea de la partícula}}{\text{perímetre de la partícula}}$$

Hom emprà un ordinador HP-85 proveït d'impressora 8290 5A-HP de vuitanta columnes i d'un *plotter*. De l'observació de les dades fou insinuada la possibilitat d'ajustar per mínims quadrats funcions hiperbòliques, exponencials, logarítmico-normals i de Poisson. Després d'una primera temptativa, foren rebutjades les funcions hiperbòliques, logarítmico-normals i exponencials.

Com és sabut, la distribució de Poisson correspon a una probabilitat discreta

$$P(X) = \frac{\lambda^X \cdot e^{-\lambda}}{X!} \quad (X = 0, 1, 2, \dots); \text{ on } \lambda \text{ és una constant donada.}^{11} \text{ Algunes}$$

de les característiques d'aquesta distribució són que la mitjana és igual a λ i la variància és $\sigma^2 = \lambda$. La taula 2 mostra el valor de λ de Poisson obtingut per a cada mostra. El valor real de la mitjana de la *mean width* en micres és obtingut, per als intervals de 2,5 μm escollits, mitjançant la transformació següent:

$$\bar{x} = 2,5 (\lambda + 1)$$

10. MEEK, G. A., ELDER, H. Y., *Analytical and quantitative methods in microscopy*. Cambridge University Press, Cambridge (1977).

11. ABRAMOWITZ, M., STEGUN, I. A., *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications Inc., N. Y. (1965).

Taula 2

VALORS DE λ DE LA DISTRIBUCIÓ DE POISSON DE
LES ONZE MOSTRES ESTUDIADADES

| Població | λ |
|------------------------|-----------|
| Sitges | 0,6329 |
| Salou | 0,6478 |
| Castelldefels | 1,4834 |
| Banyoles | 0,7906 |
| Valls | 1,1966 |
| El Vendrell | 0,8036 |
| Vilafranca del Penedès | 2,2388 |
| Molins de Rei | 0,9362 |
| Vilanova i la Geltrú | 0,3473 |
| Reus | 0,4130 |
| Tarragona | 1,0733 |

La taula 3 mostra el coeficient de determinació de l'ajust R^2 , que representa la fracció de la variabilitat de les respostes captada per l'ajust, i la significació estadística de l'ajust de Poisson mitjançant el test de F de Snedecor.

Les figures 1, 2 i 3 mostren els histogrames de les probabilitats observades en un marge comprès entre 0 i 10 μm en intervals de 2,5 μm , així com la corba

Taula 3

COEFICIENTS DE DETERMINACIÓ (R^2) I SIGNIFICACIÓ ESTADÍSTICA
DE L'AJUST SEGONS EL TEST F DE SNEDECOR

| Població | R^2 | Significació estadística |
|------------------------|--------|--------------------------|
| Sitges | 0,9917 | 1 % |
| Salou | 0,9042 | 1 % |
| Castelldefels | 0,8223 | 1 % |
| Banyoles | 0,8557 | 1 % |
| Valls | 0,9347 | 1 % |
| El Vendrell | 0,9389 | 1 % |
| Vilafranca del Penedès | 0,9298 | 1 % |
| Molins de Rei | 0,8409 | 1 % |
| Vilanova i la Geltrú | 0,9963 | 1 % |
| Reus | 0,9580 | 1 % |
| Tarragona | 0,7418 | 1 % |

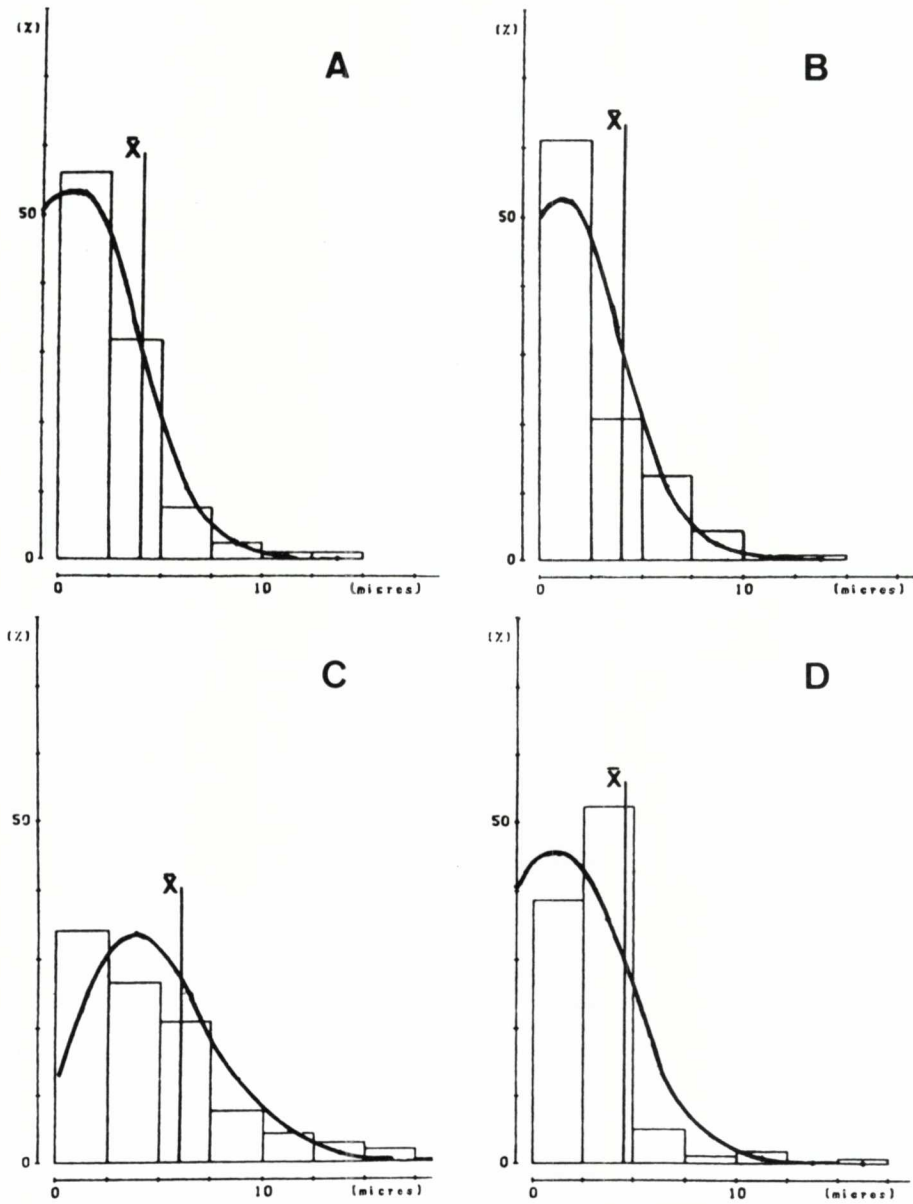


Fig. 1. - Distribució del nombre de partícules segons llur grandària en intervals de 2.5 micres. (A) Sitges, (B) Salou, (C) Castelldefels i (D) Banyoles.

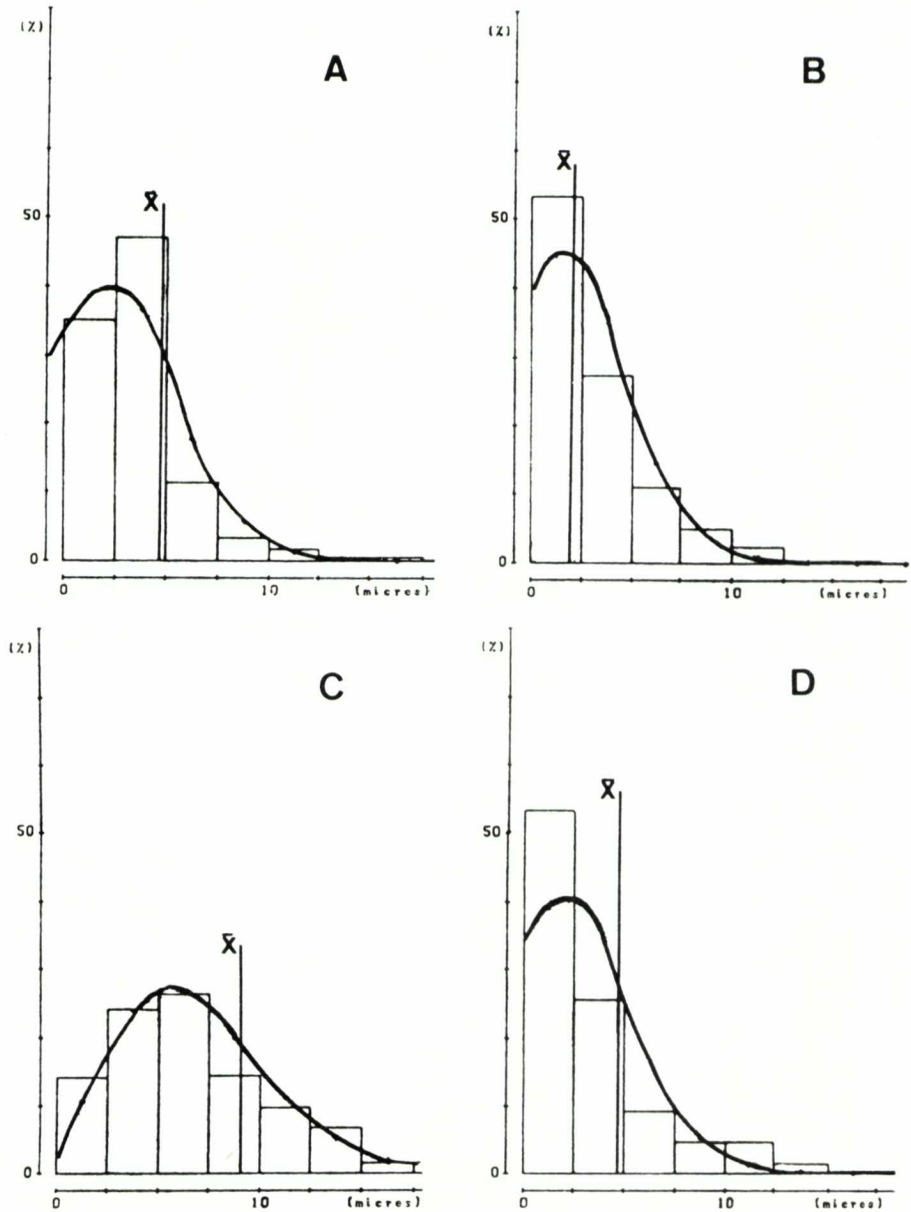


Fig. 2. - Distribució del nombre de partícules segons llur grandària en intervals de 2.5 micres. (A) Valls, (B) el Vendrell, (C) Vilafranca del Penedès i (D) Molins de Rei.

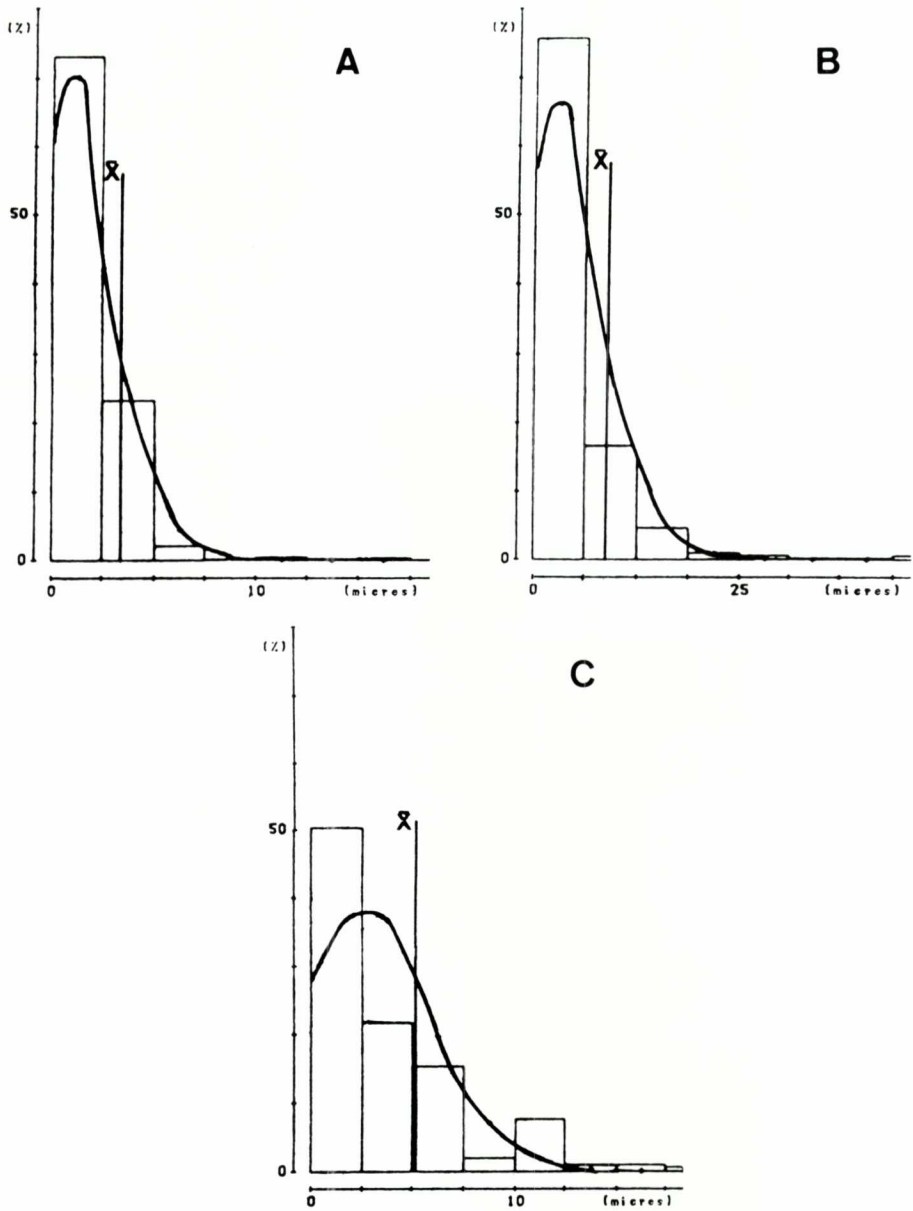


Fig. 3. - Distribució del nombre de partícules segons llur grandària en intervals de 2,5 micres. (A) Vilanova i la Geltrú, (B) Reus i (C) Tarragona.

de distribució de Poisson i el valor real de la mitjana de la *mean width*, per a cadascuna de les onze mostres d'aigua estudiades.

2.3. Composició elemental de les partícules

Mitjançant la microanàlisi de raigs X dispersiva d'energia (EDXA) hom estudià semiquantitativament la composició elemental (per a $Z \geq 11$) de les partícules en les mostres analitzades. Aquesta microanàlisi fou duta a terme per dos procediments diferents: a) d'una forma global a 320 augments; b) analitzant una per una trenta partícules de cada mostra. Del resultat obtingut hom pot afirmar que no fou detectat asbest en cap de les aigües, mentre que hom hi pogué apreciar la presència de carbonats càlcics i magnèsics, diversos tipus de silicats, fosfats càlcics i fèrrics, sulfat càlcic i quars. També hi fou apreciada la presència de Cl, Na i K, així com traces de Cu i de Ti. A la figura 4 hom presenta un espectre EDX global característic d'una de les mostres analitzades. D'altra banda, en aquestes aigües han estat detectats altres tipus de partícules en suspensió, com ara frústuls de diatomees (figura 5), l'anàlisi dels quals donà resposta de silici; fibres tèxtils recobertes amb restes de contaminació, com la fibra de cotó que és mostrada a la figura 6, així com restes de fibres vegetals (figura 7).

Taula 4

ANÀLISI SEMIQUANTITATIVA EDX DE LES PARTÍCULES SÒLIDES
PRESENTS EN ALGUNES DE LES AIGÜES POTABLES
ANALITZADES, REFERIDES A PERCENTATGES INTERNS PER
A CADA MOSTRA

| Nombre atòmic | Element | Sitges | Salou | Castelldefels Percentatge | Banyoles | Vilafranca |
|---------------|---------|--------|-------|------------------------------|----------|------------|
| 11 | Na | 3 | 3 | — | 3,6 | 3 |
| 12 | Mg | 4 | 5 | — | 6 | 4 |
| 13 | Al | 12 | 13 | 13 | 13 | 7,8 |
| 14 | Si | 19 | 18 | 28,5 | 17 | 21,9 |
| 15 | P | — | — | — | — | 0,7 |
| 16 | S | 2 | 2 | 7,5 | 3,6 | 4,7 |
| 17 | Cl | 7 | 8 | 4,5 | 7,2 | 8,6 |
| 19 | K | 15 | 15 | 4,5 | 15,6 | 10,2 |
| 20 | Ca | 12 | 13 | 27 | 13,2 | 25 |
| 21 | Ti | 1 | 1 | 1,8 | — | 3,9 |
| 24 | Cr | 3 | 2 | 1,6 | 1,2 | — |
| 25 | Mn | 1 | — | 1,6 | 1,2 | 1,6 |
| 26 | Fe | 15 | 14 | 10 | 13,6 | 8,6 |
| 29 | Cu | 5 | 6 | — | 4,8 | — |
| 35 | Br | 1 | — | — | — | — |

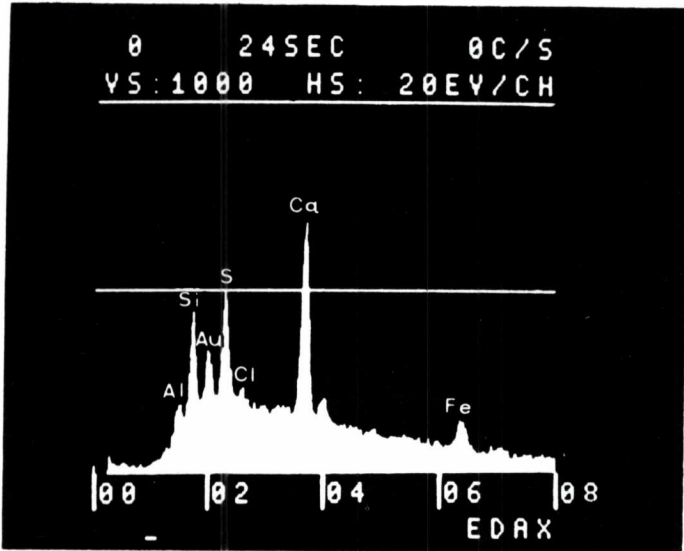


Fig. 4. - Un espectre EDX característic de la mostra procedent de Sitges, a 60 augments. S'hi poden observar les respostes de l'Al, Si, S, Cl, Ca i Fe. El pic Au correspon a la metallització.

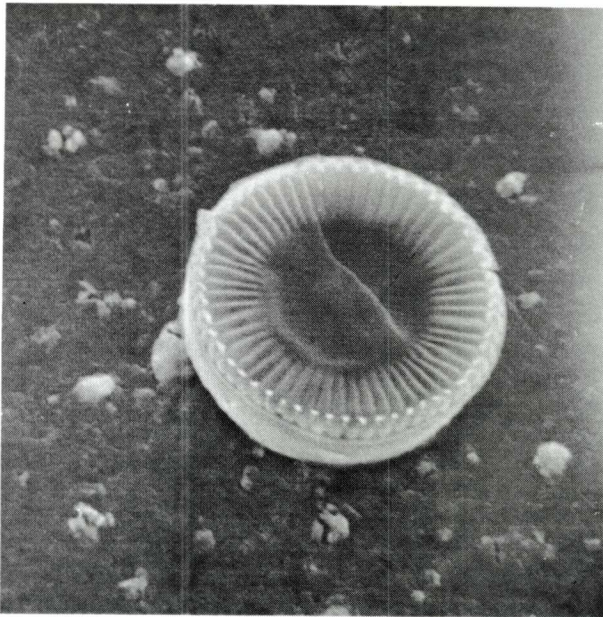


Fig. 5. - Imatge electrònica d'una zona del filtre corresponent a la mostra procedent de Sitges. Hom pot apreciar-hi un frústul de diatomea (x 890).

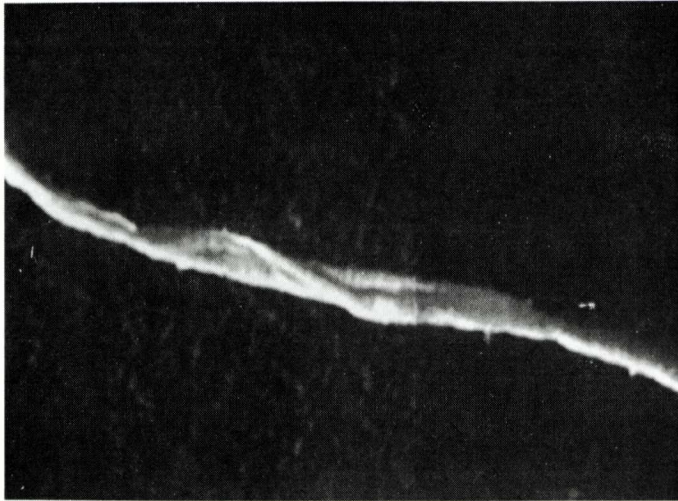


Fig. 6. - Imatge electrònica d'una fibra de cotó present a la mostra procedent de Salou (x 350).

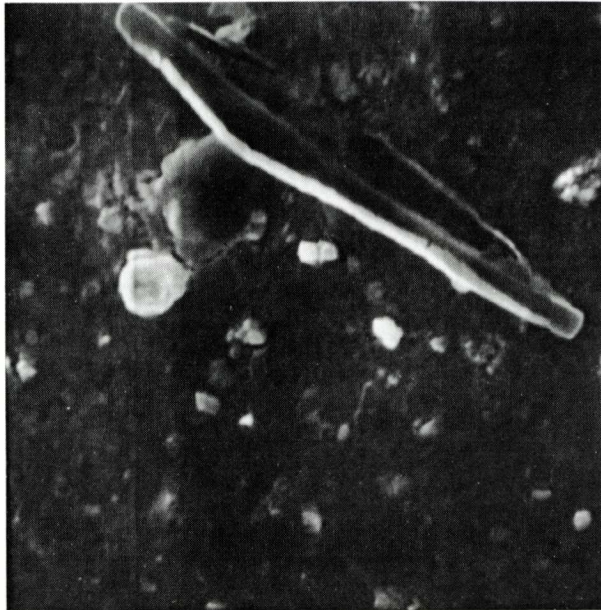


Fig. 7. - Imatge d'electrons secundaris de restes de fibres vegetals observats a la mostra procedent de Vilafranca del Penedès (x 260).

La taula 4 mostra el percentatge entre elements de $Z \geq 11$ presents en cinc de les mostres estudiades. Hom pot apreciar que els elements més significatius són Si, Ca, Al i Fe.

El silici es troba a l'aigua sota diverses formes de partícules minerals molt fines, en forma de silici col·loïdal, de silicats complexos o bé ortosilicats en veritable solució. El contingut de silicat soluble depèn, principalment del pH. Generalment l'aigua és saturada de silici, tot depenent dels llocs per on ha passat i dels esdeveniments que han succeït.

El calci apareix acompanyant quasi sempre el silici. El cicle del calci no es relaciona només amb el sistema carbònic-carbonat, sinó també amb el cicle del sofre. El sulfat càlcic és poc soluble, i, a mesura que augmenten el pH i la temperatura, la solubilitat disminueix.

El ferro es presenta en forma de partícules petites, principalment en forma d'hidròxid; les seves formes oxidades precipiten de diverses maneres. Generalment el Fe acompanya el Mg, el qual apareix en forma de magnetita ($MgCO_3$) o de dolomita $(MgCa)CO_3$.

AGRAÏMENTS

Els autors agraeixen als becaris de la C.I.R.I.T. senyors Ferran Garcia i Joan Pujadas llur col·laboració en la preparació de les mostres.