

## CFIS: EL MUESTREADOR AUTOMÁTICO DE BOLSILLO

**Rafael Tortajada, Julio Llorca, Juan Manuel Juarez-Galán, Guido Trautwein e Ignacio Valor.**

**LABAQUA, S.A.**

Polígono Industrial Las Atalayas

C/ Dracma, 16-18

Tel.: 965106070

Fax: 965106080

E-mail: [ignacio.valor@labaqua.com](mailto:ignacio.valor@labaqua.com)

Web: [www.labaqua.com](http://www.labaqua.com)

### 1. INTRODUCCIÓN

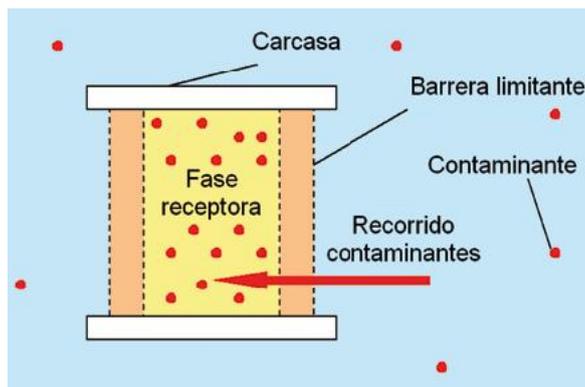
En los últimos años se ha identificado la presencia de numerosas sustancias químicas tóxicas en distintos entornos medioambientales, como aguas, suelos, etc. El riesgo que representan para la salud y el medio ambiente estos compuestos químicos tóxicos que se encuentran en las aguas es distinto del que suponen los contaminantes microbiológicos. Son pocas las especies químicas presentes en el agua que pueden causar problemas en el medio ambiente o en la salud humana a corto plazo (agudos), salvo por una contaminación accidental masiva de un recurso o abastecimiento. Los problemas relacionados con las sustancias químicas se deben, sobre todo, a que éstas pueden afectar negativamente tras periodos de exposición prolongados. Son motivo de especial inquietud los contaminantes con propiedades tóxicas acumulativas como los metales pesados o los microcontaminantes orgánicos.

La problemática en torno a los microcontaminantes orgánicos radica principalmente en dos factores: su acumulación en la cadena trófica por su carácter liposoluble y las nocivas consecuencias para la salud por su alta actividad carcinogénica. Éstas son las razones por las que la Organización Mundial de la Salud define los Valores Guía como la concentración de un componente que no supone un riesgo significativo para la salud del consumidor si éste bebe el agua durante toda su vida. Sin embargo, la combinación de efectos naturales y de origen humano sobre los recursos hídricos provoca la aparición de fluctuaciones muy marcadas en la concentración de contaminantes. Por una parte, se ha de considerar la complejidad de la evaluación de los recursos hídricos, afectados por una meteorología extrema (lluvias de carácter torrencial, grandes variaciones estacionales de temperatura, inundaciones...). Estos fenómenos generan elevadas fluctuaciones en el caudal de ríos y en el volumen de agua almacenado en embalses y pantanos, con el consiguiente arrastre y deposición de materiales, dilución y concentración de contaminantes. Por otra parte, a este hecho hay que sumar los vertidos, por

infracción o accidentales, principalmente derivados de actividades industriales, agrícolas y ganaderas. Es evidente que un buen seguimiento de la calidad de las aguas conllevará el registro de estas variaciones de concentración. Paradójicamente, el muestreo reglamentario para el seguimiento y control de la calidad de las aguas se realiza, en la mayoría de los casos, de manera puntual de acuerdo a un calendario de muestreo que previamente se define. Esto supone que la calidad del agua de un río, embalse, zona costera o el agua de consumidor se controla un número limitado de ocasiones a lo largo de un año. Con este planteamiento, el valor medido de un contaminante será una «fotografía» de un instante muy concreto, pasando desapercibidas todas las fluctuaciones, vertidos puntuales, etc. Si, como hemos comentado, los efectos nocivos se producen por acumulaciones tras largos periodos de exposición es necesaria una información de mayor resolución temporal. Para superar esta incoherencia, en algunas ocasiones, para obtener datos promedio se recurre al aumento de la frecuencia de muestreo o, en el mejor de los casos, al uso de tomamuestras automáticos y análisis de parámetros químicos en continuo. Estas medidas resultan costosas y en muchos casos ineficientes. Otra posible alternativa para obtener resultados representativos en el tiempo es el análisis de tejidos de organismos bioacumuladores (peces, bivalvos, etc.). Sin embargo, además de la complejidad desde el punto de vista de su aplicación rutinaria, los datos obtenidos de este modo no permiten una estimación cuantitativa exacta, puesto que el organismo analizado se encuentra influenciado por múltiples variables, derivadas de su metabolismo y las condiciones del entorno. En este sentido, los sistemas de muestreo pasivo se presentan como una prometedora alternativa, permitiendo completar las deficiencias de los actuales sistemas de muestreo.

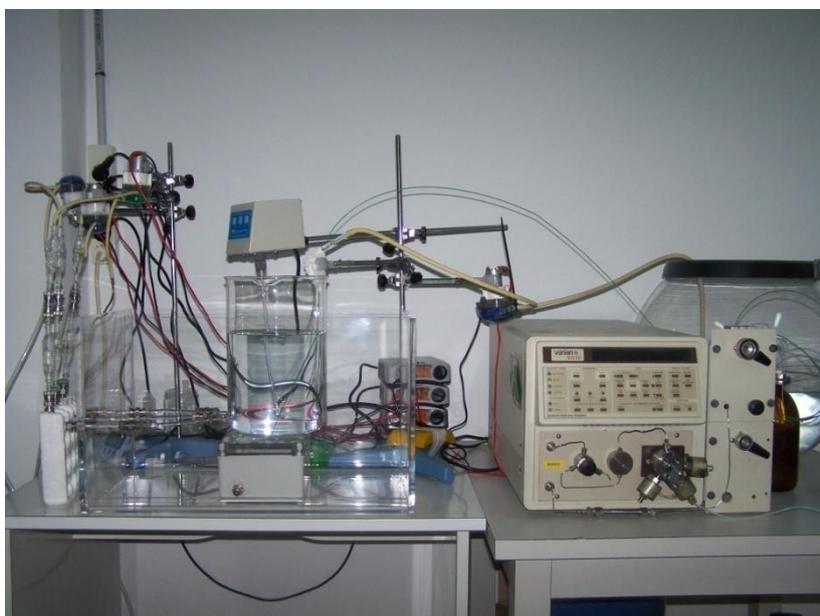
## **2. EL MUESTREO PASIVO**

El muestreador pasivo simula el comportamiento de un organismo bioacumulador, captando el contaminante del medio de forma proporcional a la concentración y al tiempo de exposición. La cantidad acumulada permite posteriormente calcular la concentración promedio en el punto de muestreo. Un muestreador pasivo consta de una fase receptora (absorbente o disolvente afín al compuesto objeto de estudio) sobre la que se retiene el compuesto, en el interior de una barrera limitante (Figura 1).



**Figura 1.** Esquema de un captador pasivo

Los muestreadores pasivos deben calibrarse previamente a escala de laboratorio para conocer la velocidad de absorción, que es específica para cada compuesto (Figura 2). Los muestreadores pasivos proporcionan valores medios de concentración en periodos prolongados de exposición (desde días a varias semanas). Son aplicables a un amplio rango de compuestos, tanto microcontaminantes orgánicos como especies metálicas. Permiten la detección de valores de concentración a niveles de traza (ng/l), establecidos por las cada vez más exigentes legislaciones medioambientales, al concentrar el contaminante durante un periodo prolongado.



**Figura 2.** Foto de calibración del dispositivo CFIS

Los parámetros fundamentales que definen el comportamiento de un muestreador pasivo son la velocidad de absorción (sampling rate) y el tiempo de retardo (lag time). La velocidad de absorción es la cantidad de contaminante acumulada por unidad de tiempo que, como se ha indicado anteriormente, debe ser calibrada para cada contaminante. El tiempo de retardo puede

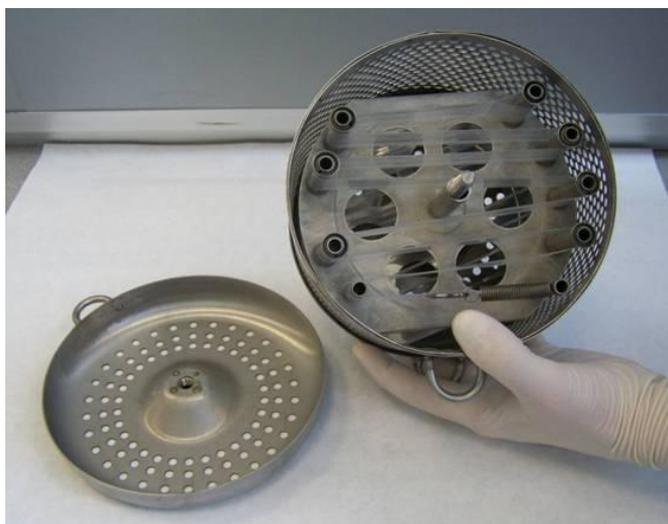
definirse como el tiempo necesario para que el dispositivo se adapte ante un cambio de concentración. Esto se debe a la resistencia ejercida por la barrera limitante. La situación ideal sería la de un muestreador pasivo con altos valores de sampling rate y bajos valores de lag time. La velocidad de absorción depende de factores que se pueden calibrar en laboratorio y por lo tanto asumir (temperatura, geometría,í ) y de otros imposibles de determinar en la práctica como las condiciones hidrodinámicas (turbulencia) del medio en al que se expone el muestreador. Estas fluctuaciones en la turbulencia provocan que la velocidad de absorción sea diferente a la que previamente se calculó en el laboratorio. Esto nos lleva al empleo de patrones internos (Performance References Compounds o PRC) Para corregir los resultados. Los PRC son compuestos que se añaden previamente al muestreador en concentración conocida. Tras el periodo de exposición se cuantifica la pérdida de estos compuestos, lo cual permite deducir los valores de sampling rate que se produjeron bajo las condiciones específicas del punto de muestreo. Sin embargo el uso de los PRC tiene algunas limitaciones, puesto que no existe una amplia gama que cubra toda la escala de polaridades de compuestos de interés. Además, con el uso de PRC, llegaríamos a un valor de concentración dependiente de la turbulencia (caudal) y no del tiempo de exposición. Por esta razón, el término " concentración media en el tiempo (time weighted average o TWA)" no debería ser usado, y realmente debería ser reemplazado por el término adecuado " concentración media en el flujo (Flow weighted average o FWA)". Los problemas de la turbulencia vs sampling rate son todavía el punto de fricción principal de los muestreadores pasivos de compuestos polares en general, con sorbentes gobernados por principios de la adsorción.

### **3. EVOLUCIÓN DEL MUESTREO PASIVO**

El muestreo pasivo es una técnica ampliamente consolidada para la monitorización de la calidad del aire. El primer dispositivo patentado data de 1927[1], aunque no es hasta los años 70 cuando se aplica esta metodología en el seguimiento de la calidad del aire [2]. En la actualidad, el muestreo pasivo en el aire esta considerada la mejor técnica para la monitorización en higiene laboral (American Conference of Governamental Industrial Hygienist, Estados Unidos), existiendo normas técnicas que lo normalizan (UNE-EN 13528-1, 13528-2 y 13528-3).

La historia del muestreo pasivo en agua es mas reciente. El primer muestreador pasivo data de 1980 y consiste en un disolvente orgánico dentro de una membrana polimérica [3]. En 1990 se publico el primer artículo sobre el muestreador pasivo SPMD (Semipermeable Membrane Device) (Figura 3), considerado actualmente el dispositivo mas desarrollado para la determinación de compuestos orgánicos en medio acuoso (aguas superficiales, subterráneas y sedimentos) [4]. El SPMD consiste en una membrana de polietileno de baja densidad (LDPE) como barrera limitante y trioleína (un lípido muy abundante en peces) como fase receptora. El

LDPE es una membrana permeable que excluye moléculas de alto peso molecular. La trioleína tiene la función de retener los contaminantes simulando el proceso de bioacumulación que se produce en las reservas de lípidos de los seres vivos [5].



**Figura 3.** Membrana de SPMD en la carcasa para exposición en campo

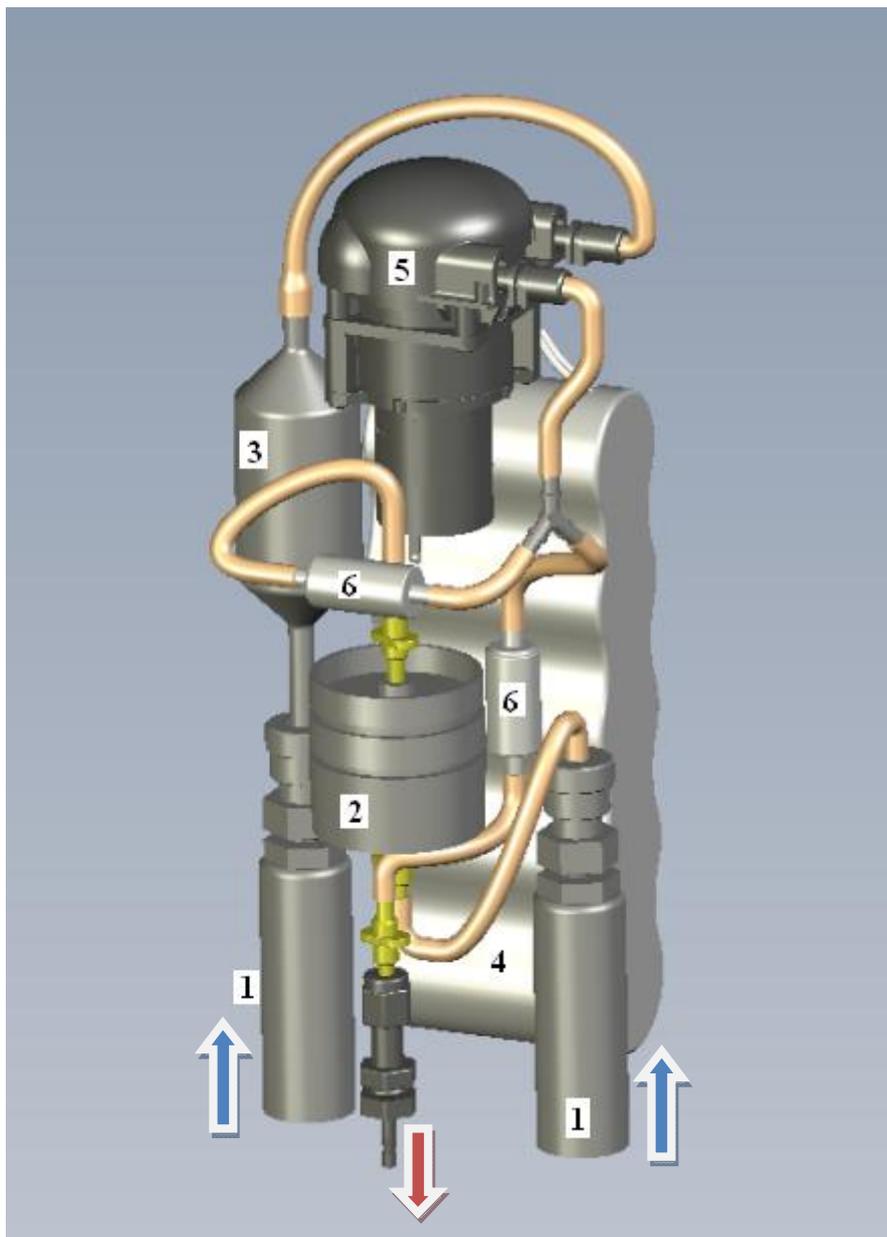
Aunque es el dispositivo más utilizado para la determinación de compuestos orgánicos en agua, no resuelve los problemas derivados de la turbulencia del medio de exposición comentados anteriormente.

Desde hasta la fecha la evolución del muestreo pasivo en agua, ha experimentado un crecimiento vertiginoso pasando de utilizarse a nivel de investigación a empezar a ser considerada como una estrategia valiosa a nivel de controles rutinarios en algunos países. La reciente norma en estado de borrador ISO/DIS 5667-23 de Septiembre de 2009 es un claro ejemplo del interés en la normalización de esta tecnología.

La experiencia de LABAQUA con diferentes dispositivos de muestreo pasivo a lo largo de varios años nos motivó a iniciar un ambicioso proyecto. Este ambicioso proyecto de 4 años de duración ha recibido una financiación total de más de 300.000 euros a través de diferentes programas de I+D nacionales e internacionales. Fruto de este proyecto en el 2008 fue patentado por LABAQUA el dispositivo CFIS (Continuous Flow Integrative Sampler, número de patente P200801970) que se perfila como la solución a los problemas que sufrían los muestreadores pasivos hasta la fecha [6].

El CFIS (Figura 4 y 5) es un dispositivo sumergible que consta de una pequeña bomba peristáltica alimentada por una batería de litio y controlada electrónicamente para que suministre un flujo constante de agua a una celda de acero o vidrio donde se halla el absorbente. Todos los elementos anteriores a la celda están fabricados en acero inoxidable para evitar las

adsorciones no deseables. Una vez inmerso en el punto de muestreo el agua fluye hacia abajo dentro de la celda evitando la acumulación de sólidos en suspensión. El dispositivo está dotado de un prefiltro cilíndrico de malla de acero inoxidable, que permite su aplicación para largos períodos de muestreo, incluso en las aguas brutas de plantas de tratamiento de aguas residuales. La electrónica registra el voltaje al que trabaja la bomba así como la temperatura durante todo el muestreo y es capaz de trabajar en continuo o de manera intermitente para realizar muestreos de mayor duración, teniendo una autonomía de 20 días.



**Figura 4.**Esquema del CFIS: (1) Camisa de vidrio y prefiltro. (2) Cassete porta-filtros de sólidos en suspensión (3) Celda de Acero (4) Batería de litio (5) Bomba peristáltica (6) Válvula anti retorno.



**Figura 5.** Foto del dispositivo CFIS

El CFIS también cuenta con la posibilidad de invertir el flujo de la bomba peristáltica (Figura 6) haciendo pasar agua en sentido inverso. En este sentido se ha incorporado un portafiltros tipo cassette con un filtro para sólidos en suspensión de  $0.7\ \mu\text{m}$  (Figura 7) permitiendo de esta forma filtrar la fracción particulada y posibilitar el análisis de la fracción total de contaminantes. Actualmente se está estudiando la posibilidad de introducir en el CFIS otros tipos de adsorbente para la determinación de compuestos polares y metales.



**Figura 6.** Foto de la bomba peristáltica



**Figura 7.** Fotos del cassette que contiene el filtro de sólidos en suspensión

#### **4. VENTAJAS DEL CFIS**

El dispositivo CFIS reúne todas las ventajas de los muestreadores pasivos convencionales sobre los otros métodos de muestreo (toma de muestras puntual y muestreadores automáticos):

- Permite una mayor información espacial. Los captadores pasivos son dispositivos de bajo coste, dimensiones reducidas y fácil manejo.
- Proporciona una mayor información temporal, gracias a la evaluación continua durante periodos prolongados de exposición, permitiendo monitorizar vertidos ocasionales de corta duración que pasarían inadvertidos utilizando muestreos puntuales. El empleo de muestreadores pasivos permitiría evaluar los niveles promedio de contaminación asegurando de este modo que cumple en todo momento con los criterios de calidad establecidos.
- Mejora los límites de detección. Los muestreadores pasivos son capaces de acumular en un pequeño volumen la muestra equivalente de decenas de litros. Esto permite conseguir límites de detección hasta 100 veces mejores a los obtenidos mediante muestras puntuales. A modo de ejemplo el CFIS puede detectar concentraciones de 5 pg/L en el caso de los bifenilos policlorados (PCBs).
- Reducción de costes asociados a transporte de muestras al laboratorio. El reducido tamaño de los muestreadores pasivos permite el transporte de muestras equivalentes a decenas de litros a muy bajo coste.
- Minimización de la degradación de la muestra durante el transporte y almacenamiento. El agua es un medio idóneo en donde pueden llevarse a cabo reacciones de oxidación, degradaciones microbianas, fotoquímicas, de hidrólisis, etc., pudiendo alterar los

compuestos objeto de análisis. En los muestreadores pasivos el compuesto inmovilizado en la fase receptora se encuentra protegido de este tipo de reacciones.

- Se puede combinar con técnicas bioquímicas (bioensayos tipo microtox, mutatox, etc.), proporcionando información adicional respecto a la toxicidad.
- Su exposición no requiere personal especializado.
- El tamaño del dispositivo es mucho menor y menos pesado, lo cual hace que sea más manejable.
- Bajo coste del dispositivo.

Además, el dispositivo CFIS ha solucionado gran parte de los problemas que arrastraba la técnica del muestreo pasivo desde su aplicación al muestreo en medio acuoso:

- Velocidades de muestreo ( $R_s$ ) independientes de la turbulencia del medio. Al suministrar un flujo constante de muestra a la celda donde se encuentra el absorbente, reproduce siempre las mismas condiciones hidrodinámicas y esto contribuye a que la velocidad de muestreo sea siempre la que previamente ha sido calculada en el laboratorio, no siendo necesaria así la utilización de PRC.
- Registro del muestreo-control de calidad. La electrónica registra cualquier anomalía producida en el muestreo además de la temperatura, lo cual permite aplicar el  $R_s$  adecuado calibrado en el laboratorio.
- Bajo o nulo tiempo de retardo al no presentar barrera limitante entre el absorbente y el agua. Esto implica que el dispositivo es más sensible a la fluctuación de la concentración en el medio acuoso, obteniendo valores mucho más representativos de posibles vertidos puntuales.
- Minimización o eliminación de la formación de biofilm. Al contar con varias barreras filtrantes y una estudiada disposición de los elementos, la formación de biofilm es mínima. Este punto es importante tanto en el aspecto de reproducir las condiciones de laboratorio como en minimizar el riesgo de acumular microorganismos que pueden degradar los compuestos a determinar.
- Método análisis rápido. El absorbente con los contaminantes acumulados se analiza en laboratorio mediante termodesorción acoplada a cromatografía de gases y espectroscopia de masas.
- Capacidad de analizar la fracción particulada. El CFIS contiene una celda donde acumula los sólidos en suspensión de una muestra de hasta 2 litros representativa de todo el tiempo de muestreo para su posterior análisis. Esta ventaja representa un importante avance y permite dar cumplimiento a las exigencias de la Directiva Marco del agua que especifica que los resultados deben ser dados sobre la concentración total de contaminantes y no solo sobre la fracción disuelta.

- Posibilidad de añadir varios sorbentes en un mismo dispositivo para cubrir una amplia gama de contaminantes, cumpliendo así con las exigencias de la Directiva Marco del agua que regula las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, pudiéndose determinar compuestos orgánicos, polares y metales.

## **5. MUESTREADORES AUTOMÁTICOS CLÁSICOS VS CFIS**

Con la intención de comparar el nuevo dispositivo frente a un tomamuestras clásico se llevó a cabo un estudio de campo comparativo con el objetivo de monitorizar la calidad del efluente de una EDAR. El estudio se realizó en una EDAR que recibe influentes de origen urbano e industrial. Con el objeto de conocer la calidad de los efluentes de la EDAR se instaló un muestreador automático ( marca ISCO, modelo 6712) (Figura 8) en la arqueta de salida, que recogía 100 ml de muestra cada 120 minutos durante el periodo de muestreo seleccionado (5 días). Paralelamente se instaló un muestreador CFIS durante el mismo periodo de muestreo.

El protocolo de muestreo del dispositivo CFIS es relativamente sencillo:

- El dispositivo CFIS se suministra con la programación adecuada para cada muestreo (periodos habituales de 7, 14 y 21 días). El operario solo tiene que activarlo con una llave magnética.
- Una vez activado el dispositivo, se debe sumergir y, solo entonces se pondrá en marcha.
- Una vez finalizado el muestreo el operario recuperará el dispositivo y lo desconectará con la misma llave magnética. El dispositivo entonces realizará un vaciado del sistema para una mínima degradación de la muestra durante el transporte de la misma.
- Por último el absorbente debe ser analizado en laboratorio. El análisis puede ser llevado a cabo por el propio usuario (LABAQUA ofrece también este servicio).



**Figura 8.** Foto del tomamuestras 6712

Con respecto a la muestra del muestreador automático, al final de cada día se retiraba y almacenaba a 4°C. Al final del muestreo se integró y se analizó en laboratorio mediante un método clásico de extracción y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS). De igual modo el dispositivo CFIS fue transportado al laboratorio para su análisis mediante termodesorción acoplada a GC-MS.

<b>Compuesto</b>	<b>CFIS (ng /L)<sup>a</sup></b>	<b>Muestreador automático (ng/L)<sup>a</sup></b>
<b>Clorpirifós</b>	0.9±9	0.7±14
<b>4-nonylphenol</b>	1.3±10	1.6±12
<b><i>p,p'</i>-DDE</b>	0.4 ±9	Öl
<b>Clorfenvinfós</b>	1.1±9	1.3±16
<b>Heptaclor</b>	0.8±7	1.0±15
<b>Alaclor</b>	0.9±8	1.3±17
<b>Lindano</b>	1.7 ±7	2.1±15
<b>Criseno</b>	2.4 ±8	1.2±16
<b>Fluoreno</b>	1.6 ±10	0.7±16
<b>Fluoranteno</b>	2.5 ±7	1.3±14
<b>Fenantreno</b>	2.2 ±8	1.5±18
<b>Benzo [a] pireno</b>	1.9 ±9	1.0 ±18
<b>Benzo [g,h,i] perileno</b>	1.7 ±8	0.7 ±17

<sup>a</sup> Valores ± RSD (%) para n= 4

**Tabla 1.** Resultados de la concentración del efluente de una EDAR de un muestreador automático y el dispositivo CFIS.

Como puede observarse en la Tabla 1 los resultados de la concentración media de plaguicidas son comparables entre los dos muestreadores dando valores promedio de concentración alrededor de 1 ng/L. Sin embargo los resultados de la concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos son bastante superiores para el dispositivo CFIS. Esto alerta de la existencia de importantes fluctuaciones de concentración en el tiempo como consecuencia de vertidos puntuales en la red de saneamiento y deja ver las limitaciones del muestreador automático.

Actualmente el dispositivo CFIS está siendo utilizado en varios proyectos a nivel nacional e internacional como el proyecto "PCB AXELERA" cuyo objetivo es monitorizar los niveles de congéneres de PCBs en la fracción disuelta para conocer las tendencias en implicaciones de la contaminación por PCBs en el río Ródano; el proyecto "DECOMAR", en el cual se pretende realizar un estudio integral de las fuentes, distribución y efectos de microcontaminantes orgánicos regulados y emergentes en la laguna costera del Mar Menor (Murcia) y el proyecto "VIECO" (Desarrollo y validación de plataformas integradas de Vigilancia biológica y química optimizadas ECONómicamente), cuyo objetivo principal es contribuir a la mejora de la calidad del agua desarrollando una plataforma de monitorización rentable y eficiente capaz de ofrecer indicadores ambientales del estado ecológico de aguas superficiales.

## 6. CONCLUSIONES

Los sistemas de muestreo pasivo para el control rutinario de la calidad de las aguas están cobrando un interés creciente como así lo demuestra la reciente incorporación del borrador de norma ISO.

El dispositivo CFIS se presenta como la gran alternativa al muestreo clásico. El CFIS proporciona la concentración media de microcontaminantes orgánicos y metales teniendo en cuenta fluctuaciones ocasionadas por factores naturales o de origen humano con límites de detección a niveles de ultra traza muy inferiores a los obtenidos mediante muestreos puntuales. El dispositivo CFIS es de manejo sencillo, dimensiones reducidas y un coste diez veces inferior al de un muestreador automático convencional. Por su capacidad de monitorizar compuestos orgánicos (tanto apolares como polares) así como metales pesados tanto en la fracción disuelta

como en la fracción particulada hace de CFIS una prometedora tecnología para el control de calidad de las aguas.

## **7. AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen al centro tecnológico del agua CETaqua, al Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (a través de las subvenciones recibidas del programa PROFIT FIT-310200-2006-88 y FIT-310200-2007-119, y programa CENIT del CDTI, Referencia: CEN-20071039) , a Applus+ y R+i Alliance por todas las subvenciones recibidas para la consecución de diferentes proyectos en el marco de esta línea de investigación, al Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, responsable del proyecto VIECO( 009/RN08/01 1), SUEZ ENVIRONNEMENT, por nuestra participación en el proyecto ECLIPSE PCB AXELERA y a Víctor León, responsable del proyecto òDECOMARö (CTM2008-01832) por contar con nuestro apoyo en el mismo.

## **8. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Gordon, C.S.; Lowe J.T. (1927). USA Patent 1644014
- [2] Palmes, E.D.; Bunnison, A.F. (1973). Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 34: 78-81 y Reiszner, K.D.; West, P.W. (1973). Environ. Sci. Technol. 57:526-532.
- [3] Byrne, B.A.; Aylott, R.I. (1980). Concentrator for Removing Organic Materials from Aqueous Systems, British Patent 1566253.
- [4] [www.waux.cerc.cr.usgs.gov/SPMD/](http://www.waux.cerc.cr.usgs.gov/SPMD/)
- [5] Huckins, J.N.; Patty, J.D.; Booj, K. (2006). Monitors of Organic Chemicals in the Environment. Semipermeable Membrane Devices. Ed. Springer.
- [6] Llorca, J.; Gutiérrez, C.; Capilla, E.; Tortajada, R.; Sanjuán, L.; Fuentes, A.; Valor, I. (2009). Constantly stirred sorbent and continuous flow integrative sampler. New integrative samplers for the time weighted average water monitoring. Journal of Chromatography A, 1216 (2009) 578365792.