LEARNING TOXICOLOGY THROUGH OPEN EDUCATIONAL RESOURCES

CALIDAD AMBIENTAL. CONTROL DE LAS AGUAS

Camelia DRAGHICI, Ileana MANCIULEA

Transilvania University of Braşov

c.draghici@unitbv.ro, i.manciulea@unitbv.ro

Universitatea TRANSILVANIA din Braşov

Erasmus+

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

CC BY NC

1. INTRODUCCION

La siguiente presentación es parte del Módulo 6, Tema 4, como información adicional relacionada con la Unidad 2.

Esta unidad/curso presenta:
- requisitos específicos de muestreo y pretratamiento de muestra para muestras de agua;
- métodos analíticos estándar disponibles para la determinación de contaminantes presentes en las aguas;
- Regulaciones de la UE sobre la evaluación de la calidad del agua.

Al final del curso, los estudiantes podrán:
- describir cómo se pueden determinar los indicadores de calidad/contaminantes que están presentes en las aguas;
- utilizar la regulación disponible que contiene los indicadores de calidad de las aguas naturales y los métodos analíticos disponibles.

2. MUESTREO PARA EL MONITOREO DE LA CALIDAD DEL AGUA

Muestras de interés
El tipo de muestras de interés para el monitoreo de la calidad del agua son las aguas naturales, tanto las aguas subterráneas (a veces también sedimentos) como las superficiales, incluidas las aguas corrientes (desde manantiales hasta grandes ríos), así como lagos, mares, océanos e incluso glaciares.

Una categoría especial son las aguas transicionales y costeras, dadas las implicaciones multinacionales de la contaminación a lo largo de estas aguas.

De menor interés para este curso son las aguas residuales, que son emisiones líquidas, cuando se liberan en el medio ambiente.

Representatividad de las muestras de agua
Se conoce la necesidad de garantizar la representatividad de las muestras de agua. Las aguas superficiales y subterráneas pueden tener variaciones en la composición dependiendo de las estaciones (secas o húmedas), de las precipitaciones recientes (dilución de contaminantes) y del consumo de agua.

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

La composición del agua superficial también depende del flujo de la corriente de agua, o del fenómeno de estratificación, que ocurre en océanos, mares y lagos profundos, o cuando dos corrientes de agua se fusionan, especialmente cuando las aguas dulces se unen a las aguas saladas.

Cantidad de muestra de agua

La cantidad de agua superficial y de muestra de agua subterránea debe ser suficiente para garantizar tanto el análisis de laboratorio como los requisitos para las pruebas de garantía de calidad y control de calidad (QA/QC). Por lo general, se utilizan hasta 20-40 L de agua.

Instrumentos de muestreo de agua

De gran importancia para la preservación del agua son los instrumentos de muestreo, botellas ponderadas/graduadas, por lo tanto, para diferentes muestras de agua se utilizan diferentes contenedores, frascos, matraces:
- botellas incoloras químicamente resistentes (vidrio Pyrex) que se utilizan para la determinación de compuestos orgánicos (Figura 1.a);
- contenedores de polietileno que se utilizan para la determinación de compuestos inorgánicos (Figura 1.b);
- tubos especiales son requeridos para el muestreo de aguas subterráneas (Figura 1.c), con tuberías de bombas peristálticas y sumergibles.

a. b. c.

Figura 1. Contenedores utilizados para el muestreo de agua: a. Vidrio Pyrex; b. matraces de polietileno; c. tubos de muestreo

Técnicas de preparación de muestras

Las técnicas de preparación de muestras ya se presentaron en el Módulo 6, Tema 3, Unidad 2.1.

Para esta unidad, se seleccionaron dos ejemplos de preparación de muestras de agua:

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

- las muestras diseñadas para la determinación de *cationes de metales pesados* disueltos en aguas se pretratan en base a: precipitación, intercambio iónico o quelación y extracción;
- las muestras diseñadas para el análisis de *compuestos orgánicos semivolátiles y no volátiles* se pretratan en función de: extracción líquido-líquido o en fase sólida.

3. DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES DE AGUA

Dos importantes directivas de la Unión Europea regulan el control de la calidad del agua:
- Directiva 2000/60/CE por la que se establece un marco para la acción comunitaria en el ámbito de la política de aguas; se conoce como Directiva Marco de Agua de la UE, o incluso más corta que la DMA;
- Directiva 2009/90/CE por la que se establecen las especificaciones técnicas para el análisis químico y el control del estado del agua.

El monitoreo de vigilancia involucra los siguientes indicadores:
- parámetros indicativos de todos los elementos de calidad biológica;
- parámetros indicativos de todos los elementos de calidad hidromorfológicos;
- *parámetros indicativos de todos los elementos generales de calidad físico-química*, que son de interés para este curso.

3.1. PARÁMETROS DE CALIDAD DEL AGUA

Varios indicadores de calidad del agua fueron seleccionados para ser presentados. La Tabla 1 presenta los grupos de indicadores a monitorear así como las unidades en las cuales se expresa el resultado del monitoreo.

Los indicadores se agrupan según sus características comunes en:
- indicadores que proporcionan información sobre las *condiciones de oxigenación*: oxígeno disuelto, demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO);
- indicadores que proporcionan información sobre la presencia de *nutrientes*, que pueden contribuir al fenómeno de la eutrofización; nutrientes son clases de sustancias que contienen átomos de nitrógeno (amonio, nitratos, nitratos, compuestos orgánicos de nitrógeno) o átomos de fósforo;
- indicadores de *salinidad*: dados por el contenido general de aniones y cationes;

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

- en la categoría de *contaminantes de origen natural* se incluyen principalmente los cationes de metales pesados;
- Otros *indicadores relevantes de origen orgánico* son fenoles, tensioactivos aniónicos, haluros orgánicos absorbidos (AOX).

Tabla 1. Indicadores de calidad del agua.

Grupo de indicadores	Indicadores de calidad del agua	Unidad
condiciones de oxigenación	oxígeno disuelto, demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO)	mg O_2/L
condiciones de nutrientes (contribuyen a la eutrofización)	amoníaco(NH_4^+), nitratos (NO_2^-), nitritos (NO_3^-), nitrógeno total (N)	mg N/L
	ortofosfatos(PO_4^{3-}), fósforo total (P)	mg P/L
	clorofila A	µg/L
salinidad (iones generales)	residuo de filtrado seco a105 ^{0}C, cloruros (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}), Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+	mg/L
contaminantes de origen natural	Cr total (Cr^{3+}, Cr^{6+}), Cu^{2+}, Zn^{2+}, As^{3+}, Ba^{2+}, Se^{4+}, Co^{3+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Fe total (Fe^{2+}, Fe^{3+}), Hg^{2+}, Mn total (Mn^{2+}, Mn^{7+}), Ni^{2+}	µg/L
otros indicadores relevantes	fenoles, tensioactivos aniónicos, haluros orgánicos absorbidos (AOX)	µg/L

Además de los indicadores de calidad química establecidos por la normativa de la Unión Europea, existen otras categorías de interés para los estudios de monitoreo de la calidad del agua llevados a cabo en el marco de proyectos de investigación, para el monitoreo basado en la investigación. Estos contaminantes son de diferentes categorías:
- compuestos solubles e insolubles (suspensiones);
- compuestos inorgánicos y orgánicos;
- con bajo peso molecular o alto peso molecular.

Por ejemplo, también se estudian aniones orgánicos (acetato, formiato) y contaminantes orgánicos persistentes como pesticidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) o bifenilos policlorados (PCBs).

3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CALIDAD DE AGUAS

Para todos los indicadores de calidad del agua, los estándares de métodos analíticos están disponibles como Normas Europeas (NE) o estándares de la

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

serie ISO, que son emitidos por la Organización Internacional de Estándares (ISO).

La Tabla 2 ofrece una selección de las normas NE e ISO y los métodos analíticos relacionados en los que se basan los estándares para la determinación de indicadores de calidad del agua (selección).

Tabla 2. Análisis del agua - métodos estándar (selección).

Indicador de calidad del agua	Estándar*	Método analítico
oxígeno disuelto (OD)	EN 25813:2000/C91:2009	titrimétrico
demanda química de oxígeno (DQO)	EN ISO 8467:2001	
demanda bioquímica de oxígeno (DBO)	EN 1899-1:2003	
nitrógeno total	EN 25663:2000	
amoníaco	EN ISO 11732:2005	
Cationes Cd, Ni, Cr, Pb, Cu, Co, Zn	EN ISO 15586:2004	espectrometría de absorción atómica (AAS)
Cationes Ca, Mg	EN ISO 7980:2002	
Cationes Hg	EN ISO 12846:2012	
nitrato	EN ISO 13395:2002	espectrometría de absorción molecular (UV-Vis)
nitrito	EN 26777/C91:2006	
cianuro total	EN ISO 14403-1:2012	
fósforo total	EN 6878:2005	
tensioactivos aniónicos	EN 903:2003	
Br^-, Cl^-, F^-, nitrato, nitrito, fosfato, sulfato	EN ISO 10304-1:2009	cromatografía líquida (LC/IC)
Li^+, Na^+, NH^{4+}, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	EN ISO 14911:2003	
haluros orgánicos adsorbidos (AOX)	EN ISO 9562:2005	cromatografía de gases (GC)

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

Por ejemplo, los métodos titrimétricos se usan para determinar los indicadores de oxígeno, nitrógeno total o iones de amonio. Los cationes de metales pesados se determinan por espectrometría de absorción atómica. Algunos de los aniones inorgánicos y tensioactivos aniónicos se determinan mediante espectrometría de absorción molecular UV-VIS. Los iones genéricos (aniones y cationes) se pueden determinar mediante cromatografía líquida y cromatografía iónica, mientras que la cromatografía de gases se aplica para determinar los haluros orgánicos adsorbidos.

Al igual que en el análisis de muestras de aire, además de los métodos analíticos estándar, utilizados de acuerdo con las regulaciones para ciertos parámetros de calidad del agua, otros métodos analíticos no estándar para cualquier contaminante de interés también están disponibles y aceptados en la práctica del laboratorio. Ambas categorías de métodos analíticos están sujetas a la validación de métodos y la acreditación de laboratorios, de acuerdo con la ISO/IEC 17025:2005, con la revisión reciente, ISO/IEC 17025:2017.

A este respecto, la Directiva 2009/90/CE establece que: los Estados miembros garantizarán que todos los métodos de análisis, incluidos los métodos de laboratorio, sobre el terreno y en línea, se utilicen para los programas de vigilancia química llevados a cabo en virtud de la Directiva 2000/60 / CE están validados y documentados de acuerdo con la norma EN ISO/IEC-17025 u otras normas equivalentes aceptadas a nivel internacional.

Para ejemplificar, la Tabla 3 brinda ejemplos de métodos analíticos y técnicas disponibles para la determinación de metales pesados a partir de muestras ambientales (Draghici, 2011).

Tabla 3. Determinación de metales pesados a partir de muestras ambientales.

Métodos y técnicas	**Símbolo**	**Análisis simple / multielemento**	**Aplicaciones**
Técnicas ópticas			
espectrometría de absorción atómica	AAS	simple / multielemento	- método ampliamente utilizado - método estándar
plasma de acoplamiento inductivo - espectrometría de emisión atómica	ICP-AES	multielemento simultáneo	- método ampliamente utilizado - análisis de trazas ambientales
plasma de acoplamiento inductivo - espectrometría de masas	ICP-MS		- método ampliamente utilizado - también se usa para la determinación de isótopos

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

análisis de activación de neutrones	NAA		- mayoría de los elementos - Algunos con limitaciones (Pb
espectrometría de fluorescencia atómica	AFS	Elemento simple	- mercurio, arsénico y selenio
espectrometría de absorción molecular			- análisis de especiación (Cr, As, Se, Sn, Hg y Pb)
Técnicas de separación			
cromatografía de gases	GC	multielemento simultáneo	- compuestos volátiles o térmicamente estables de Hg, Pb
cromatografía líquida	LC		- análisis de especiación (Cr, A Se, Sn, Hg y Pb)
cromatografía de iones	IC		- cationes metálicos
electroforesis capilar	CE		- cationes metálicos - oxoaniones de As, Se - compuestos orgáno metálicos
Técnicas electroquímicas			
Técnicas electroquímicas		análisis consecutivo de iones metálicos	- análisis de especiación (Cr, As, Se, Sn, Hg y Pb)
Técnicas bioquímicas			
técnica inmunoquímica		Elemento simple	- cualquier contaminante para cual se pueda generar un anticuerpo adecuado

Todos estos métodos y técnicas se utilizan para determinar compuestos metálicos y metaloides, presentes en diferentes matrices ambientales. Algunos de los métodos son especialmente aplicables como técnicas de elemento único (AAS, AFS, espectrometría, métodos inmunoquímicos) o como técnicas multielemento simultáneo (AAS, ICP-AES, ICP-MS, NAA, GC, LC, IC, CE). Esta característica puede considerarse una ventaja o desventaja, según el contenido de la muestra y el objetivo analítico. Algunos de los métodos y técnicas son adecuados para determinar las formas catiónicas u oxoaniónicas del metal pesado, y otros para las formas organometálicas. El análisis de especiación de un elemento particular (metal) también es posible. El análisis de

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

especiación es importante debido a que la concentración de especies tóxicas es relevante para establecer los estándares ambientales y ecológicos.

En la Tabla 4 se brindan otros ejemplos de métodos analíticos disponibles para la determinación de contaminantes de diferentes matrices ambientales, que contienen técnicas de separación aplicadas para el análisis de pesticidas. Con el fin de mostrar el interés por la validación de métodos no solo para los laboratorios de rutina, sino también para los laboratorios de investigación, la tabla también presenta una selección de criterios de validación que se han utilizado en la publicación de investigaciones (Draghici, 2013).

Tabla 4. Determinación de pesticidas a partir de muestras ambientales.

	Pesticidas	**Matriz**	**Técnica de separación analítica**	**Criterios de validación**							
				Selectividad	**Repetibilidad**	**Precisión interina**	**Recuperación**	**Linealidad recuperación**	**LOD**	**LOQ**	**Robustez**
1	hexazinona, tebutiuron, diuron	suelo	HPLC-UV		√	√	√	√	√	√	
2	insecticidas heterocíclicos	aguas (grifo, lago)	HPLC-DAD		√		√	√	√		
3	fungicidas; carbamatos; organofosforados	lodos	LC-MS	√	√		√	√	√	√	
4	pesticidas	Agua superficial y subterránea	GC–MS		√	√	√	√	√	√	
5	procimidona	suelo	GC–MS		√		√	√	√	√	
6	organofosforados	agua	GC–MS		√		√	√	√	√	√
7	dimethomorph	suelo	GC-ECD		√		√	√	√	√	
8	fenpropidin	suelo	LC–MS/MS; GC-MS				√	√	√		
9	diafentiuron	suelo	HPLC–MS				√	√	√		

Abreviaturas: GC-ECD - detector de captura de electrones por cromatografía de gases; GC-MS: cromatografía de gases-espectrometría de masas; HPLC-UV: cromatografía líquida de alta resolución-detección UV; HPLC-DAD: detección de matriz de diodos de cromatografía de líquidos de alto rendimiento; LC-MS: cromatografía líquida-espectrometría de masas; LC-MS/MS cromatografía líquida-espectrometría de masas en tándem-espectrometría de masas.

Todas estas técnicas analíticas se usan como métodos estándar, métodos no estándar o en métodos desarrollados en el laboratorio.

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

REFERENCIAS

1. Chunlong C.Z., Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, USA, 2007.
2. Colbeck, I., Draghici, C., Perniu, D., (Eds), Environmetal Pollution and Monitoring, in EnvEdu series, ISSN 1584-0506, ISBN 973-27-1169-8, Romanian Academy Press, Bucharest, 2003.
3. Draghici, C., Jelescu, C., Dima, C., Coman, Gh., Chirila, E., Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 145-158.
4. Draghici, C., Galan, E., Stoian, M.G., Method Validation for Pesticides Identification, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 365-380.
5. Patnaik P., Handbook of Environmental Analysis, 2nd Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton FL, USA, 2010.
6. Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy;
7. Directive 2009/90/CE establishing the technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status.
8. https://www.en-standard.eu/search/?q=water%20quality
9. https://www.eurachem.org/index.php/news/newsarts/230-nws-iso17025-2017
10. https://www.youtube.com/watch?v=dH1Kf7gtrBw

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

https://toxoer.com

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license