Foto: Joan Ruiz Moreno.

El análisis organoléptico del agua de consumo humano utilizando microsensores

Marta Brull Fontserè subdirectora de Calidad y Medio Ambiente en Mina Pública d'Aigües de Terrassa
Manuel Gutiérrez Capitán doctor en Química Analítica en el Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM), CSIC
Cecilia Jiménez Jorquera doctora en Química Analítica en el Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM), CSIC

La normativa vigente relativa a los criterios sanitarios de calidad del agua de consumo humano establece la necesidad de exámenes organolépticos como una forma más de garantizar su calidad. La frecuencia requerida para estos ensayos supone un coste extra para las empresas de abastecimiento. Eso hace que en muchas poblaciones medianas y pequeñas estos ensayos queden sin realizar o notificar. Por ello, en este estudio se plantea el uso de un sistema multisensor tipo lengua electrónica para automatizar toda la metodología de este examen y hacerlo más económico, simple y accesible. El sistema propuesto está basado en microsensores electroquímicos y herramientas quimiométricas de procesamiento multivariable para extraer la información química útil.

Palabras clave
Exámenes organolépticos, microsensores electroquímicos, sistema multisensor, técnicas quimiométricas.

Organoleptic analysis of tap water using microsensors

The national regulations concerning sanitary criteria of water for human consumption establish the need for organoleptic tests in drinking water as a form of quality assurance. The frequency required for these tests is an extra cost to the supply companies. This means that in many medium and small towns these trials remain unrealized or unreported. In this study, the use of a multisensor system based on an electronic tongue is proposed in order to automate the whole methodology of these tests and make them more economical, simple and accessible. The system is composed of electrochemical microsensors and chemometric tools of multivariable processing to extract the useful chemical information.

Keywords
Organoleptic tests, electrochemical microsensors, multisensor system, chemometric techniques.

1. Introducción

El Real Decreto (RD 140/2003 de 7 de febrero) por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano define al examen organoléptico como "la valoración de las características organolépticas del agua de consumo humano en base al olor, sabor, color y turbidez", y establece que "el examen organoléptico se realizará al menos dos veces por semana y siempre y cuando no se realice otro tipo de análisis en ese período".

Para determinar el olor y el sabor según el método del índice de dilución se precisa de personal experto en la cata de aguas. Para los grandes abastecimientos en general provistos de laboratorio de control, realizar los exámenes organolépticos supone una tarea más de la rutina diaria. Sin embargo, para los abastecimientos de poblaciones medianas o pequeñas, el coste de la realización del examen organoléptico por parte de un tercero con la frecuencia requerida puede suponer una parte no despreciable de su presupuesto analítico.

Según datos del Sistema de Información Nacional de Aguas de Consumo (SINAC), en 2011 había notificadas 9.610 ZA, que correspondían al 94% de la población censada. De ellas, se habían notificado resultados analíticos de 7.946 ZA, que correspondían al 83% de las ZA notificadas y al 90% de la población. En total, y restando los análisis completos y de control, se deberían haber realizado 702.763 exámenes organolépticos (EO). En el estado español se realizaron en 2011 un total de 62.328 EO según información de SINAC, quedando pendientes de realización o notificación 640.435 EO.

En este contexto, Mina, Aigües de Terrassa se plantea la posibilidad de realizar un estudio de viabilidad de un sistema multisensor para el control de calidad en aguas potables (**Figura 1**).

Los sensores químicos se caracterizan por proporcionar una información en tiempo real, reproducible y sin que les afecte la fatiga, la memoria o la motivación. Sin embargo, existen pocos sensores totalmente específicos a un único parámetro. Excepto algunos biosensores, la mayoría de sensores químicos presentan respuesta selectiva y se ven afectados por interferencias. Esto, que en principio pudiera parecer una desventaja, en realidad esconde una información química muy rica, especialmente cuando se usan diversos dispositivos con diferente sensibilidad cruzada.

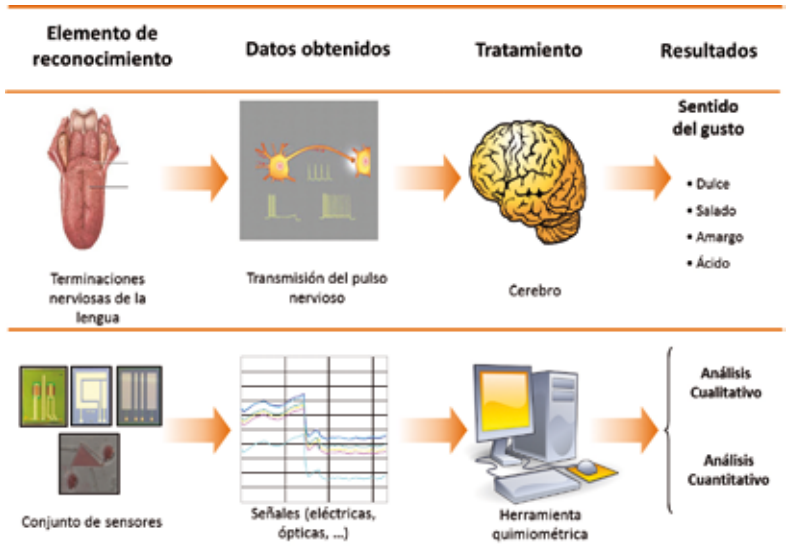
Si se traslada la problemática a la parte informática, que resulta más fácil y asequible, estas respuestas complejas se pueden tratar con herramientas quimiométricas de procesamiento avanzado, como el análisis de componentes principales (PCA). Ello permite el reconocimiento de patrones de señales característicos de un olor o un sabor en particular. Análogamente, en el mundo de los sentidos animales también se dispone de un número limitado de receptores para aromas y sabores primarios, y es la respuesta conjunta de estos la que define un olor o sabor único entre miles. Es por ello que se dice que estos sistemas analíticos están bioinspirados y reciben el nombre de lengua electrónica si están formados por sensores para líquidos (**Figura 2**).

Adicionalmente, estos sistemas pueden abordar incluso la multideterminación de diferentes especies en disolución, usando otros métodos de calibración multivariable, como la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) o las redes neuronales artificiales (ANN). En la bibliografía científica se pueden encontrar algunas aplicaciones de lenguas electrónicas para determinar la calidad organoléptica de aguas y también de vinos.

El Grupo de Transductores Químicos (GTQ) ha desarrollado con éxito sistemas multisensores, tanto cualitativos como cuantitativos, para aplicaciones en los campos medioam-

Figura 1. Muestras de agua para el análisis organoléptico en el Laboratorio de Mina, Aigües de Terrassa.

Figura 2. Esquema de una lengua electrónica.



biental, clínico y alimentario. En este trabajo se pretende realizar un estudio de viabilidad de los sensores del GTQ para aplicarlos a la medida de aguas potables y comprobar la capacidad de estos de diferenciar entre las distintas muestras de agua según unos criterios organolépticos establecidos. Este objetivo global se puede dividir en varias actividades:

- Fabricación y caracterización de los sensores electroquímicos según las metodologías estándar para comprobar su buen funcionamiento.
- Validación de los sensores con muestras sintéticas de agua potable. Para ello, se aplican diseños experimentales y técnicas de análisis multivariable que permitan establecer patrones de respuesta en función de las características de las muestras.
- Validación final con muestras reales de agua suministradas por Aigües de Terrassa y comparación con los datos procedentes de métodos estándar y paneles sensoriales.

2. Metodología

En primer lugar se fabricaron y caracterizaron los sensores del sistema de medida. Posteriormente, se preparó y midió una tanda de muestras con composición similar a las de las aguas potables y finalmente se estudiaron y analizaron muestras reales de agua potable. En cada caso se estudió la respuesta del sistema sensor y se analizó su viabilidad para la aplicación descrita.

2.1. Fabricación y caracterización de los sensores

En principio, y según la experiencia anterior, el conjunto de sensores estaba formado por:

- 6 sensores potenciométricos tipo *Ion-Selective Field Effect Transistor* (ISFET): tres para cationes (pH, sodio y calcio) y tres para aniones (cloruro, carbonato y genérico).
- 2 electrodos de Pt de 4 pistas: uno para medir conductividad y otro, potencial de óxido-reducción (ORP).
- 2 electrodos amperométricos: uno convencional de oro para medir cloro libre y otro modificado para medir demanda electroquímica de oxígeno (DEO).

Una vez fabricados en la Sala Blanca del IMB-CNM, estos microsensores fueron caracterizados para comprobar su correcto funcionamiento antes de incorporarlos al sistema multisensor.

2.2. Evaluación de los sensores en muestras sintéticas

Se planteó un primer estudio para determinar la viabilidad del sistema multisensor en aguas sintéticas. Se preparó una solución de referencia en el laboratorio, sin ningún tipo de sabor ni olor, para usarla como fondo en el resto de aguas y basada en la composición química del agua con

Figura 3. Vista general de la ETAP de Abrera.

Tabla 1. Diseño experimental con los niveles de concentración de las 16 muestras sintéticas.

Descriptores	Sabor / olor	Concentración	
		Nivel medio	Nivel alto
Glucosa	Dulce	125 mg/L	250 mg/L
Ácido cítrico	Ácido	125 mg/L	250 mg/L
NaCl	Salado	500 mg/L	700 mg/L
Cafeína	Amargo	125 mg/L	250 mg/L
2,6-diclorofenol	Medicinal	100 ng/L	200 ng/L
Cloro libre	Cloro	0,25 mg/L	0,5 mg/L
Metil isoborneol	Mohoso	100 ng/L	200 ng/L
Geosmina	Terroso	150 ng/L	300 ng/L

una proporción de agua procedente de la planta piloto de ósmosis inversa (OI) de Aigües de Terrassa, del 50% y de agua de la salida de la estación de tratamiento de aguas potables de Aigües de Terrassa (SETAP) (**Figura 3**), también en una proporción del 50% (50% OI + 50% SETAP).

Para establecer los criterios en cuanto a la composición de las aguas y su relación con las características organolépticas, se consideraron descriptores químicos y sabores/olores característicos. Así pues, se prepararon 16 aguas sintéticas, una por cada nivel de concentración según se muestra en la **Tabla 1**. Se fijaron dos niveles de concentración para cada descriptor, medio y alto, y no se consideraron efectos cruzados. En cuanto al agua para preparar estas soluciones, el agua desionizada del IMB-CNM toma el agua de la red y primero pasa por una columna de intercambio iónico, que elimina los iones en solución, para después ser tratada con luz UV y eliminar así los compuestos orgánicos.

El nivel alto de estas soluciones está relacionado con el valor umbral de sabor/olor que marca el *Standard Methods*, mientras que el nivel medio es la mitad del umbral. Así mismo, todas las muestras se prepararon con el agua de referencia sintética como fondo, por lo que todas llevan como mínimo 200 mg/L NaCl.

2.3. Metodología de medida del sistema multisensor

La metodología para medir las muestras fue diferente en función de los sensores. Para los ISFETs, se midió el potencial (en mV) de cada uno en la muestra directamente y después se le restó el potencial del agua de referencia sintética preparada en el laboratorio. Esto permitió corregir la deriva con el tiempo. Para los sensores de conductividad y ORP, se obtuvo la señal directa sobre la muestra (en mS/cm y mV, respectivamente).

En el caso del sensor amperométrico de oro, fue necesario realizar una dilución 1:1 de la muestra en tampón salino de fosfato 0,2 M pH = 5,5, para ajustar la fuerza iónica y el pH. Sobre esta dilución se realizó un voltamograma cíclico entre 1 y 0 V, con la idea de detectar no sólo el cloro sino también cualquier otra especie con propiedades redox (señales obtenidas en µA). Finalmente, para el electrodo de DEO también se realizó una dilución 1:1 de la muestra en NaOH 0,2 M, para ajustar el pH. Sobre esta dilución se hizo un voltamograma cíclico entre 0,8 y -0,3 V para medir la glucosa y cualquier compuesto susceptible de oxidarse (señales obtenidas en µA).

2.4. Tratamiento de los datos

Para un análisis cualitativo de las muestras (clasificación), las señales de los diferentes microsensores se trataron mediante análisis de componentes principales (PCA), que permite reducir el número de variables sin perder la calidad y la riqueza de la información original. Para ello se generan unas nuevas variables, llamadas componentes principales (PC), que se relacionan con las direcciones de máxima variación de las muestras.

Para un análisis cuantitativo de las muestras (multideterminación), las señales de los microsensores se trataron con la regresión en mínimos cuadrados parciales (PLS). Para controlar todos los parámetros y realizar estos análisis se usó el programa Unscrambler versión 9.1, de la compañía Camo Asa (Oslo, Noruega).

2.5. Evaluación de los sensores en muestras reales

Después de las muestras sintéticas, el sistema se evaluó con muestras reales de agua potable suministradas por Aigües de Terrassa. El conjunto estaba formado por un total de 15 muestras, que presentaban una gran variabilidad, lo que permitió asegurar un amplio dominio experimental. Las aguas estudiadas pueden dividirse en 4 grupos:

- Aguas minerales embotelladas: Ribes y Font Vella (2 muestras).
- Las aguas procedentes de OI + SETAP, con cuatro composiciones diferentes: 25%OI + 75%SETAP, 50%OI + 50%SETAP, 75%OI + 25%SETAP y 100%SETAP (4 muestras).

- Las aguas de red de distribución y que vienen de 7 puntos diferentes de muestreo: Llobregat, Mina, Viladecavalls, Rellinars, Cardona, Vacarisses y Les Fonts (7 muestras).

- Aguas preparadas mediante mezcla de las anteriores, según las proporciones convenidas: 50%Mina + 50%Cardona y 75%Llobregat + 25%Ribes (2 muestras).

Estas muestras de agua se midieron en un orden completamente aleatorio con el sistema multisensor.

Previamente, las aguas fueron analizadas por parte del Laboratorio de Aigües de Terrassa, acreditado por ENAC, mediante métodos de referencia y se determinaron los siguientes parámetros químicos: nitrato, Langelier, cloro combinado, cloro libre, cloro total, cloruro, conductividad, pH, sodio, sulfato, potasio, magnesio, calcio, bicarbonatos, alcalinidad y dureza. Esto permitió no solo clasificar las muestras según su composición química, sino también realizar un estudio usando la regresión PLS para cuantificar los valores numéricos usando los datos del sistema multisensor.

Además, con los datos proporcionados por Aigües de Terrassa de los Test de Preferencia y Puntuación para estas mismas aguas, realizados por un panel de catadores, se intentó también cuantificar los resultados numéricos. Mediante el Test de Preferencia el catador puntúa del 1 al 5 el agua según su preferencia (1ª, 2ª, 3ª 4ª y 5ª por orden). Con el de Puntuación el catador puntúa el agua del 1 al 10 (1 pésima y 10 excelente). La cata se realizó en tres días diferentes, usando cada vez 5 muestras de agua distribuidas en los diferentes niveles: primer día (Ribes, Les Fonts, Vacarisses, Mina y Llobregat), segundo día (Rellinars, Cardona, 50%OI + 50%SETAP, 25%OI + 75%SETAP y 100%SETAP) y tercer día (Font Vella, 75%OI + 25%SETAP, 50%Mina + 50%Cardona, 75%Llob + 25%Ribes y Viladecavalls). Los resultados obtenidos se trataron usando los valores de los 14 catadores y también considerando solo los valores de los expertos, siguiendo las indicaciones de Aigües de Terrassa.

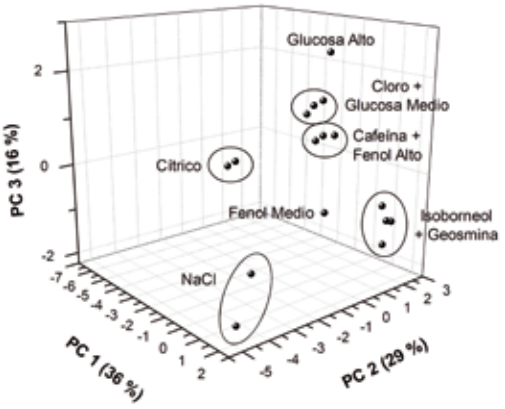


Figura 4. Gráfico de *scores* 3D, usando los tres primeros PC, para las 16 muestras sintéticas.

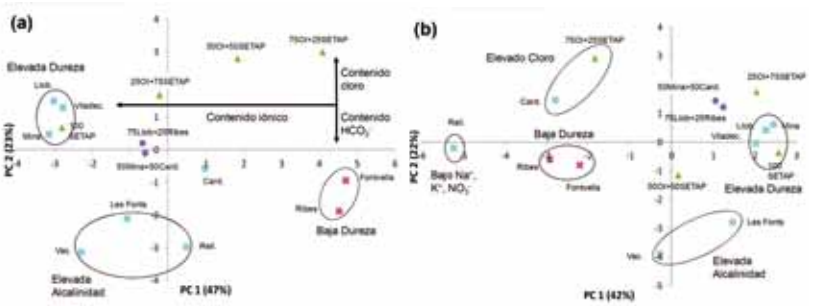


Figura 5. Gráfico de *scores* del PCA usando los valores estándar (a) y usando los datos del sistema multisensor (b) para las 15 muestras reales.

3. Resultados y discusión

3.1. Clasificación de las muestras sintéticas

Los resultados de la clasificación PCA del conjunto de 16 muestras sintéticas se muestra en la **Figura 4**. Se trata de un gráfico 3D que combina los tres primeros componentes y que consigue representar el 81% de la variabilidad total de las muestras (36 + 29 + 16).

Se pueden observar bien diferenciadas las muestras con cítrico, las muestras con NaCl y las muestras con geosmina o metil isoborneol. También hay un grupo formado por las muestras con cloro libre y la solución con nivel medio de glucosa. Otro grupo formado por las muestras con cafeína y nivel alto de diclorofenol.

La solución con un nivel alto de glucosa está bien diferenciada, seguramente debido al sensor de DEO. Así mismo, está la solución con nivel medio de diclorofenol, que el sistema la ha considerado como la más neutra de todas, dado que la ha situado casi sobre el origen de coordenadas (0,0,0).

3.2. Clasificación de las muestras reales

En la **Figura 5a** se representa el PCA obtenido, con los dos primeros componentes, usando los resultados de las analíticas de Aigües de Terrassa

con métodos estándar. El gráfico explica el 70% de la variabilidad de las aguas reales según su composición química. El PC 1 separa las muestras en elevada dureza (Llobregat, Mina, 100%SETAP y Viladecavalls) y baja dureza (embotelladas). Además, a lo largo de este PC 1 las muestras se distribuyen según su carga iónica. El PC 2 separa según la alcalinidad (contenido en bicarbonatos) y el contenido en cloro. Así pues, las aguas de Les Fonts, Rellinars y Vacarisses, con una elevada alcalinidad, forman un grupo diferenciado del resto. La muestra con 75%OI se separa del grupo de baja dureza debido a su elevado contenido en cloro. Cabe destacar la posición de las muestras 75%Llobregat + 25%Ribes y 50%Mina + 50%Cardona a medio camino entre las aguas de la red que las componen. Finalmente, el agua de Cardona es la más neutra en este modelo.

En la **Figura 5b** también se muestra la misma representación pero ahora usando los valores de los sensores que conforman el sistema. En este caso, se explica el 64% de la variación, aunque se observan bastantes similitudes con el PCA anterior. Se ha producido una inversión de los datos en el PC 1 y lo que antes estaba en la derecha ahora está en la izquierda, y viceversa. Sin embargo, con el sistema multisensor, las aguas de Cardona y 75%OI se agrupan debido a su elevado contenido en cloro. Otro hecho diferencial es el agua de Rellinars, que en este caso se aleja bastante del resto de aguas, formando un grupo propio. Ahora es el agua 50%OI + 50%SETAP la que parece más neutra según el modelo con el sistema multisensor.

Además, el sistema multisensor fue capaz de cuantificar algunos parámetros químicos del agua mediante la regresión PLS. Concretamente el sodio, el cloruro, el pH, la conductividad y el cloro libre, con un error relativo de predicción por debajo del 20%.

3.3. Correlación con el panel de catadores

En las **Figuras 6** y **7** se muestran las comparaciones de los datos de la cata junto con los valores obtenidos con el sistema multisensor usando gráficos de barras. En general, se observa que las tendencias son muy parecidas en todos los casos, aunque los valores son más semejantes

Figura 6. Gráficos de barras del test de puntuación para comparar los valores de la cata de las 15 aguas con los resultados obtenidos con el sistema multisensor.

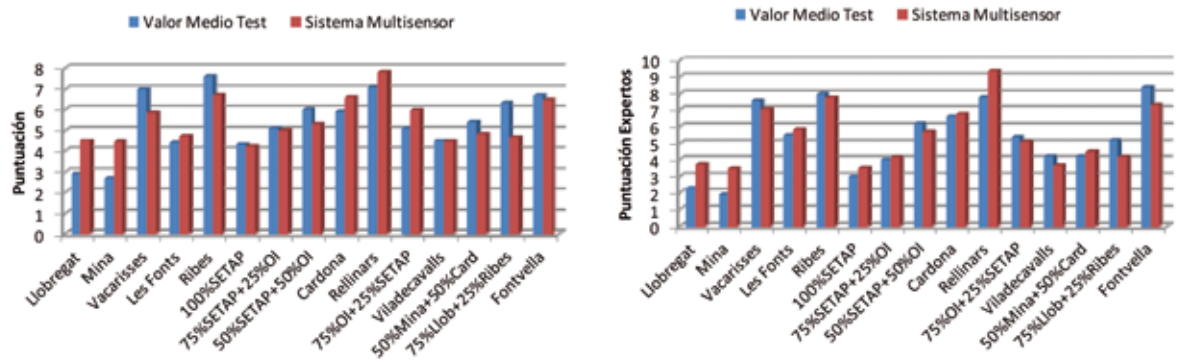
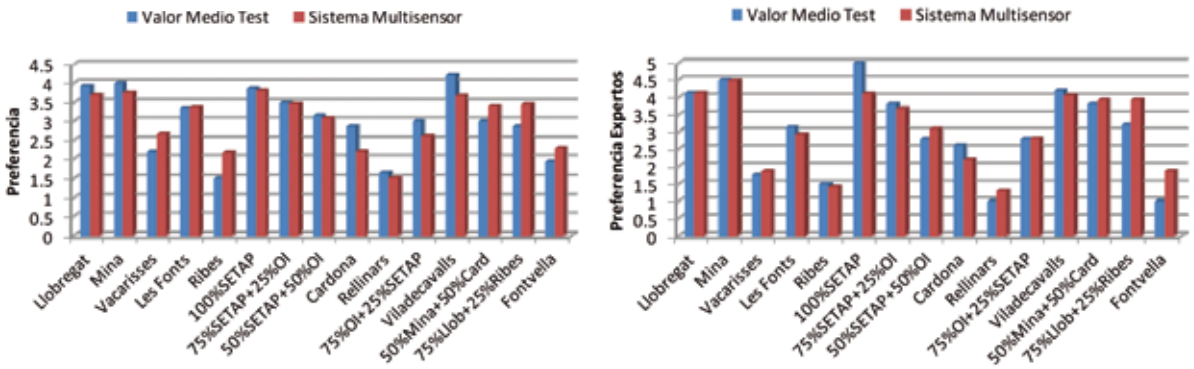


Figura 7. Gráficos de barras del test de preferencia para comparar los valores de la cata de las 15 aguas con los resultados obtenidos con el sistema multisensor.



El modelo PCA obtenido para las muestras sintéticas demuestra la viabilidad del sistema para clasificar las aguas según los diferentes descriptores usados, a la vez que el sistema multisensor es capaz de clasificar las muestras interpoladas según las características organolépticas. El siguiente paso es desarrollar un prototipo preindustrial para su comercialización a las empresas abastecedoras y envasadoras

en el caso del test de preferencia, debido seguramente al menor rango de variación de la respuesta. En el caso del test de puntuación hay discrepancias en las muestras de Llobregat y Mina, ya que el test revela valores alrededor de 2, mientras que las muestras 100%SETAP y Viladecavalls, con una composición química muy parecida, están más cerca de 4. En cuanto a Rellinars, según muchos modelos, da valores incluso mejores que los obtenidos en los test.

Un análisis más detallado de los resultados numéricos muestra errores absolutos medios por debajo de 0,8 unidades para el test de puntuación y por debajo de 0,4 unidades para el test de preferencia, lo que proporciona una exactitud cercana al 8%.

Finalmente, para demostrar la aplicabilidad del sistema multisensor, se aplicó un test *t-Student* de muestras apareadas a cada test de cata. Este estudio estadístico sirve para determinar muestra por muestra si existen o no diferencias significativas entre los resultados obtenidos por dos métodos distintos. Los valores de *t-Student* calculados estaban en todos los casos por debajo de 0,5, mientras que el valor tabulado a un nivel de confianza del 95% es de 2,14, confirmando así que no existen diferencias entre los métodos.

4. Conclusiones

El modelo PCA obtenido para las muestras sintéticas demuestra la viabilidad del sistema para clasificar las aguas según los diferentes descriptores usados. Los modelos de PCA, usando los datos analíticos de las muestras reales y usando los valores del sistema multisensor, mostraron una distribución y agrupación de las aguas muy parecido, obteniéndose una buena clasificación en función de su composición química: dureza, alcalinidad, contenido en cloro y carga iónica.

La interpolación de las muestras en los modelos PLS generados para los test de puntuación y preferencia dieron buenos resultados, con errores estadísticamente no significativos. Los resultados demostraron que el sistema multisensor es capaz de clasificar las muestras interpoladas según las características organolépticas.

La siguiente fase del proyecto sería la de diseñar y desarrollar un prototipo preindustrial, para posteriormente comercializar a su público objetivo, como serían la empresas de abastecimiento de agua y plantas envasadoras de aguas minerales. Los resultados obtenidos por el equipo deberían ser aceptados por parte de la autoridad competente, como método de análisis alternativo a los correspondientes al examen organoléptico según el RD 140/2003.

5. Agradecimientos

Agradecer al equipo del Laboratorio d'Aigües de Terrassa el esfuerzo y esmero que supuso la dedicación a este proyecto, así como al equipo del IMB-CNM por el entusiasmo y logros obtenidos. Un agradecimiento muy especial para el entonces director general de Mina, Aigües de Terrassa, sin cuyo soporte no se hubiese llevado a cabo.

Bibliografía

[1] Norma UNE-EN 1622:1998. Análisis del agua. Determinación del umbral de olor (TON) y del umbral de sabor (TFN).

[2] RD 140/2003, de 7 de febrero por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE núm. 45.

[3] Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. 21 st Edition. APHA. AWWA. WEF. 2005.

[4] Aigües de Barcelona (2002). Monografia: Control de gustos i olors de les Aigües de consum.

[5] IWA (2002). Extended Abstracts of 6th IWA Symposium on off-flavous in the aquatic environment. Fundación Agbar, Barcelona.

[6] Fabrella, C.; Cardeñoso, R.; Devesa, R.; Flores, J.; Matía, L. (2004). Taste and odor profiles (off-flavours) in the drinking waters of the Barcelona area (1996-2000). Water Science and Technology, vol. 49, núm. 9, págs. 129-135. IWA Publishing.

[7] Devesa, R.; Fabrella, C.; Cardeñoso, R.; Matía, L., Ventura, F.; Salvatella, N. (2004). The panel of Aigües de Barcelona: 15 years of history. Water Science and Technology.

[8] Devesa, R. (2005). Gustos y olores en el medio acuático. ¿Dónde estamos y a dónde vamos? Crónica del Séptimo Congreso Mundial IWA en Cornwal, Canadá, Aigües de Barcelona.

[9] Devesa, R. (2005). El gust i l'olor de l'aigua de l'aixeta: química i sensorialitat. NPQ, Aigües de Barcelona.

[10] Platikanova, S.; García, V.; Fonseca, I.; Rullán, E.; Devesa, R.; Tauler, R. (2013). Influence of minerals on the taste of bottled and tap water: A chemometric approach. Water Research, núm. 47.

[11] Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad (2011). Calidad del agua de consumo en España. Informe técnico. https://www.msssi.gob.es/profesionales/saludPublica/saludAmbLaboral/calidadAguas/publicaciones.htm.