

Evaluación del contenido en trihalometanos en aguas de consumo de municipios pertenecientes a una misma Zona de Abastecimiento

M. N. MOSQUERA ADELL¹, J. F. HIDALGO¹, E. FORJAN LOZANO²

¹ Distrito de Atención Primaria Condado-Campiña. La Palma del Condado (Huelva). E-mail: nievesmos@yahoo.es.

² Distrito de Atención Primaria Huelva-Costa (Huelva).

RESUMEN

De todos los subproductos tóxicos originados al desinfectar el agua con cloro, los más importantes son los trihalometanos (THMs). En este estudio se han evaluado las concentraciones de THMs totales y los THMs individuales cloroformo, bromoformo, bromodichlorometano y dibromoclorometano, en la red de abastecimiento de agua de consumo humano y en los depósitos reguladores de tres municipios situados a distinta distancia de la misma estación de tratamiento con objeto de conocer el grado de cumplimiento del valor paramétrico para la suma de THMs fijado en 100 µg/L que exige el Real Decreto 140/2003 a partir del 1 de Enero de 2009. Todas las muestras analizadas cumplían con el valor límite dispuesto en la normativa vigente de 150 µg/L. Sin embargo, no todas las muestras cumplen con los valores de obligado cumplimiento a partir del 1 de Enero de 2009 que sitúa el límite máximo de THMs totales en 100 µg/L.

Palabras clave: Trihalometanos, materia orgánica, cloroformo, cloro libre residual.

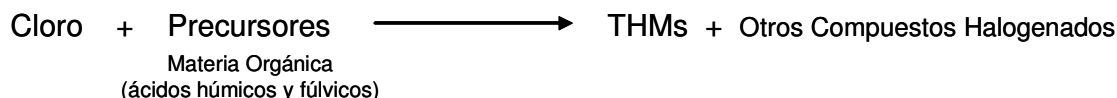
INTRODUCCIÓN

El agua potable es un bien básico de primera necesidad, indispensable para el ser humano y por ello las administraciones locales, autonómicas y central tienen el deber de suministrar a los ciudadanos en unas condiciones óptimas de potabilidad.

La cloración es uno de los métodos más utilizados para la desinfección del agua. Su uso tiene por objeto la prevención de enfermedades infecciosas que tienen al agua como vehículo y que podrían causar problemas de salud pública. Los productos clorados se añaden en cantidad suficiente de forma que puedan oxidar compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua, microorganismos y bacterias, pero también para que permanezca en el agua una cantidad de cloro residual libre, fracción que se encarga de la desinfección del agua desde que sale de la planta de tratamiento hasta que llega al grifo del consumidor. Sin embargo, en presencia de materia orgánica (ácidos húmicos y fúlvicos provenientes de la materia

vegetal en descomposición y otros compuestos procedentes de la degradación de la materia animal) los productos clorados pueden originar productos indeseables derivados de la desinfección [1]. En la Tabla 1 se indican los principales compuestos y efectos perjudiciales para la salud de estos subproductos derivados de la desinfección.

De todos los subproductos tóxicos de la desinfección que se originan al desinfectar el agua con cloro, los más abundantes son los ácido haloacéticos y sobre todo los trihalometanos (THMs). Su formación es menos probable en aguas de pozo ó subterráneas que en aguas de embalses superficiales y se ve influenciada, además por la presencia de materia orgánica en el agua bruta, por otros factores tales como el tiempo de reacción, niveles altos de cloro residual, temperatura, pH y presencia de otros halógenos distintos al cloro. Conviene señalar que los THMs no se forman exclusivamente durante la fase de tratamiento del agua y por su dependencia de la concentración de precursores y de la dosis de cloro

Figura 1. Esquema de formación de THMs.

residual, la reacción que da origen a los THMs puede continuar desarrollándose en el sistema de distribución de agua potable. También se han detectado en piscinas que utilizan la cloración como procedimiento de desinfección [2]. El objetivo fundamental de la cloración pasa por lograr los máximos beneficios del uso del cloro como excelente desinfectante y a la vez producir un mínimo impacto ambiental y una muy baja cantidad de subproductos [3]. En la figura 1 se indica de forma esquemática la reacción de formación de THMs.

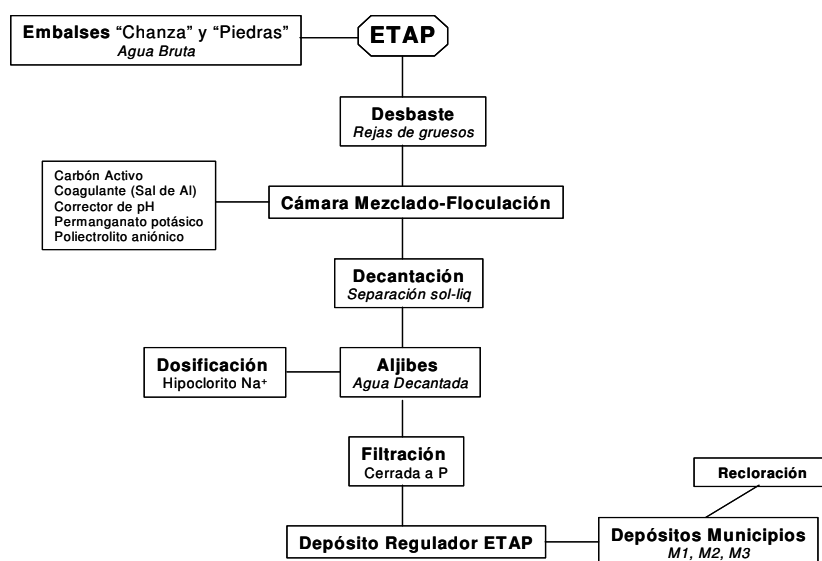
Químicamente los THMs son compuestos organohalogenados derivados del metano en los que tres de los 4 átomos de hidrógeno han sido sustituidos por átomos de cloro ó bromo principalmente. Dentro de este tipo de compuestos nos encontramos fundamentalmente el bromodichlorometano (CHBrCl_2), bromoformo (CHBr_3), cloroformo (CHCl_3) y dibromoclorometano (CHBr_2Cl). Dado que estos cuatro subproductos se producen conjuntamente, con frecuencia se consideran como un grupo denominado trihalometanos totales (THMsT) ó suma de trihalometanos.

Los THMs están descritos desde 1974 [5], sus efectos carcinogénicos fueron observados en anima-

les de laboratorio algunos años después y desde entonces suscitan un interés cada vez más creciente y constituyen un motivo de preocupación desde la perspectiva de la salud pública [6]. De hecho, la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer ha clasificado al cloroformo y al bromodichlorometano como cancerígenos potenciales [7]. Estos son motivos más que suficientes para que la normativa comunitaria establezca unos límites de seguridad muy precisos. La Agencia de Protección Ambiental de EEUU (EPA) promulgó en 1998 las *Normas para desinfectantes y subproductos de la desinfección*, en las que se estableció como valor máximo permisible para la sumatoria de los cuatro THMs más importantes un valor de 80 $\mu\text{g/L}$. En la Directiva de agua potable de la UE 98/83/EC (1998) los estándares máximos para THMs se establecieron en 100 $\mu\text{g/L}$, aunque se dejó un periodo comprendido entre el quinto y el décimo año a partir de su entrada en vigor en el que se permitía un valor paramétrico de THMsT de 150 $\mu\text{g/L}$. Una vez efectuada la transposición de la Directiva anterior a la legislación española mediante el RD 140/2003, de 7 de Febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la

calidad del agua de consumo humano, se indica en éste (Anexo I, punto 26) que para la suma de THMs los valores paramétricos máximos actualmente de 150 $\mu\text{g/L}$ deberán ser de 100 $\mu\text{g/L}$ a partir del 01/01/2009, cumpliendo así lo indicado por la Directiva.

Numerosos estudios epidemiológicos han investigado las correlaciones existentes entre los subproductos de la cloración y los trastornos que provocan en la salud [9, 10]. La exposición a THMs se ha asociado a un mayor riesgo de padecer cáncer de colon y vejiga [11], así como retardo en el crecimiento intrauterino, bajo peso en recién nacidos y malformaciones congénitas [12]. En estos estudios se han tratado de identificar aquellos factores que determinan si la exposición a los THMs pudiera ser perjudicial. Estos factores incluyen la dosis y la duración

Figura 2. Esquema de la Estación de Tratamiento de Agua Potable de Aljaraque (Huelva) que abastece a los municipios estudiados.

de la exposición, la forma de contacto con estas sustancias, así como la edad, sexo, dieta, características personales, estilo de vida y condición de salud [2].

En este estudio se ha tratado de evaluar las concentraciones de los trihalometanos totales e individuales obtenidas en la red de abastecimiento de agua de consumo humano y en los depósitos reguladores de tres municipios situados a diferente distancia de la misma estación de tratamiento (ETAP), con objeto de conocer el grado de cumplimiento del valor paramétrico para la suma de THMs, fijado en 100 $\mu\text{g/L}$, que exigirá el Real decreto 140/2003 a partir del 1 de Enero de 2009. Así mismo se plantea que puede encontrarse un leve aumento de THMsT en el agua de consumo motivado por la presencia de materia orgánica a lo largo de las conducciones y por las rechloraciones en los depósitos.

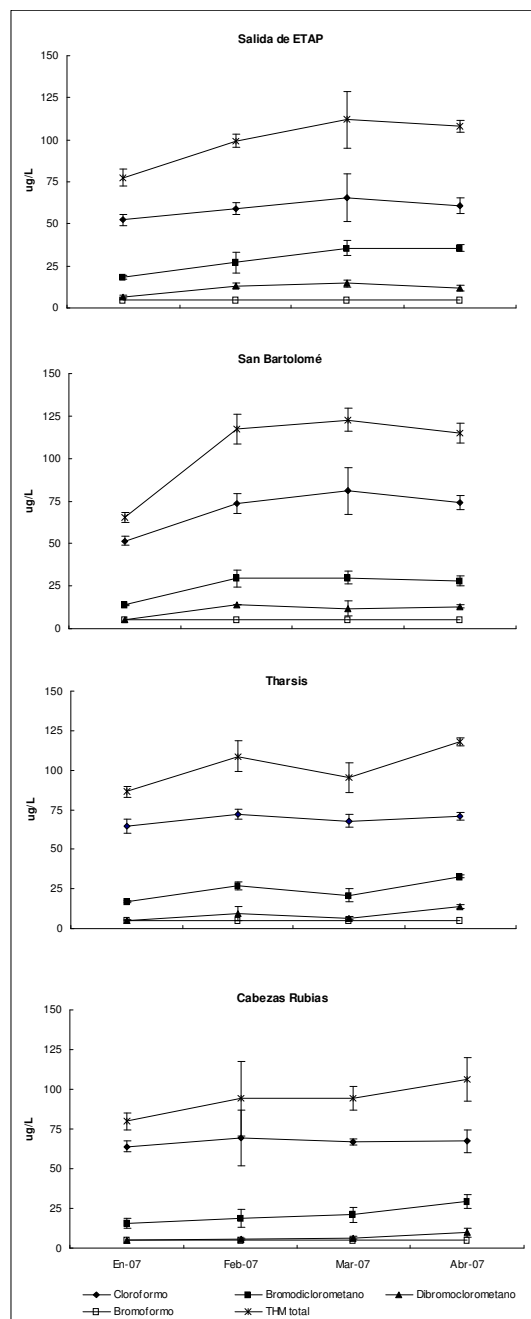
MATERIAL Y MÉTODOS

El primer municipio elegido (San Bartolomé) se encuentra a unos 20 Km de la ETAP. El segundo municipio (Tharsis) se encuentra a unos 22 Km del anterior y se trata de un punto intermedio del que se distribuye agua a otros municipios. El tercer municipio (Cabezas Rubias) se trata de uno de los núcleos más importantes en población que se encuentra más alejado de la ETAP. En la figura 2 se observa el esquema de los tratamientos de la ETAP de Aljaraque (Huelva) que abastece a la red de los municipios anteriores.

Se realizaron un total de 60 determinaciones entre los meses de Enero y Abril de 2007 en la red de agua de consumo y depósitos de los tres municipios onubenses. El muestreo fue llevado a cabo de forma estandarizada por la empresa gestora Gestión Integral Aguas de Huelva, S. A. (GIAHSA). Se llevaron a cabo 4 muestreos entre los meses de Enero a Abril, espaciados mensualmente. En cada muestreo se tomaron cuatro muestras por cada uno de los municipios (tres correspondían a la red y una fue tomada a la salida de cada depósito), así como tres muestras tomadas de forma consecutiva a la salida de la ETAP lo que completaba un total de 15 muestras por cada muestreo. Todas las muestras se tomaron el mismo día de la semana y en el mismo punto, los cuáles como condición fundamental debían carecer de depósito intermedio.

Para la determinación de THMs se recogieron 500 ml de agua en frascos de vidrio topacio que, tras dejar correr el agua unos minutos, fueron llenados por completo con objeto de que la cantidad de aire fuera mínima y evitar la evaporación [5, 15]. Previamente se habían añadido a los frascos 0.5 ml de solución de tiosulfato sódico al 3 % como agente decolorante. Los frascos se almacenaron en frío entre 4 y 8° C en oscuridad hasta su análisis. Todas las muestras fueron procesadas antes de 12 horas tras la toma.

Figura 3. Niveles de THMs totales, cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo en el agua a la salida de la ETAP y en la red de los municipios.



Para cada una de las muestras se determinaron THMsT y los específicos cloroformo (CHCl_3), bromoformo (CHBr_3), bromodichlorometano (CHBrCl_2) y dibromoclorometano (CHBr_2Cl). Además de estos compuestos se determinaron *in situ* los parámetros cloro libre residual (CLR), pH, conductividad, turbidez y temperatura. Una vez llegadas las muestras al laboratorio se determinaron carbono orgánico total (COT), calcio, magnesio y dureza total.

El CLR se determinó por técnica espectrofotométrica en fotómetro (Hanna Instruments HI-95711). El pH se determinó por electrometría en pHmetro (Metrohm). La conductividad eléctrica se determinó mediante conductivímetro (Testo mod. 240). La turbidez se midió en turbidímetro (Hach mod. 2100P). Las determinaciones de THMs se realizaron por GC-MS en cromatógrafo de gases (Varian mod. Saturn 2200), con detector masa/masa siguiendo el método descrito en [13, 14]. Igualmente se determinaron calcio y magnesio por espectrofotometría de absorción atómica, y COT por quimioluminiscencia en analizador para COT (Shimadzu).

RESULTADOS

Los resultados obtenidos se han agrupado para su estudio y discusión en base a los puntos de muestreo: salida de ETAP, salida de depósitos y en la red de cada uno de los municipios muestreados.

En líneas generales, los niveles de THMs Totales encontrados en las redes de abastecimiento de los municipios y a la salida de la ETAP son del mismo orden, aunque en los depósitos fueron algo más altos (ver figuras 3 y 4). A nuestro juicio, sólo entendemos significativo el nivel de THMsT alcanzado en el municipio de Cabezas Rubias respecto a los demás. En este municipio se observaron los valores más bajos encontrados y sólo una muestra superó los 100 µg/L (ver figura 3). Cabezas Rubias es el municipio más alejado de la ETAP y cuenta con estación cloradora, sin embargo los niveles de cloro libre residual obtenidos para este municipio fueron los más bajos, sin que se observaran diferencias en los niveles de COT respecto a las demás poblaciones (ver figura 5).

En los depósitos, redes de abastecimiento y a la salida de la ETAP se observa como los niveles de THMsT experimentan una subida de Enero a Febrero para luego mantenerse en los meses siguientes. Esta dinámica también se observa en los niveles de COT.

El THM más abundante en todos los puntos de muestreo fue el cloroformo, superando en todas las

Figura 4. Niveles de THMs totales, cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo en el agua de los depósitos que abastecen a los municipios estudiados.

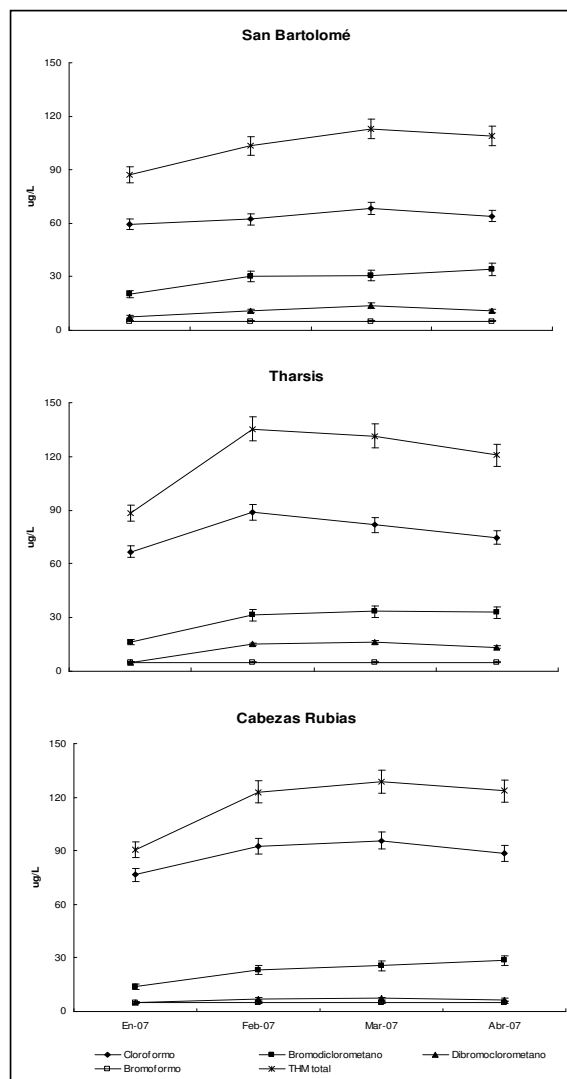


Tabla 1. Principales compuestos subproductos derivados de la desinfección y efectos perjudiciales para la salud.

Subproductos de la desinfección	Compuesto	Efectos Perjudiciales para la Salud
Trihalometanos (THMs)	Cloroformo	Cáncer de hígado y riñón, efectos sobre la reproducción
	Dibromoclorometano	Alteraciones en sistema nervioso, cáncer de hígado y riñón, efectos sobre la reproducción
	Bromodichlorometano	Cáncer de hígado y riñón, efectos sobre la reproducción
Haloacetónitrilo	Bromoformo	Cáncer de hígado y riñón, efectos sobre la reproducción
	Tricloroacetónitrilo	Cáncer y efectos mutagénicos
Aldehidos/Cetonas halog.	Formaldehído	Efectos mutagénicos
Halofenoles	2-Clorofenol	Cáncer, agente tumoral
Acidos Haloacéticos	Acido Dicloroacético	Cáncer, trastornos en la reproducción y en el desarrollo
	Acido Tricloroacético	Alteraciones hepáticas, renales y sobre el desarrollo

Fuente: Gomal et al. [4]

Tabla 2. Número de muestras que cumplen con la legislación actual, número de muestras que no cumplirían con los valores de THMs totales a aplicar a partir del 01/01/09 y número de muestras que han superado las recomendaciones establecidos en la EPA (Environmental Protection Agency).

Valor Paramétrico THMs Totales	Muestras que cumplen con legislación actual <i>Directiva UE 98/83/EC</i> <i>Real Decreto 140/03</i> < 150 µg/l		Muestras que no cumplirían la legislación europea (a partir de 01/01/09) <i>Directiva UE 98/83/EC</i> <i>Real Decreto 140/03</i> < 100 µg/l		Muestras con valores que superan las recomendaciones EPA < 80 µg/l	
	Nº Muestras	%	Nº Muestras	%	Nº Muestras	%
Salida ETAP	12	100	6	90	10	83,3
Salida Depósitos	12	100	9	75	12	100
Red San Bartolomé	12	100	8	66,7	9	75
Red Tharsis	12	100	9	75	12	100
Red Cabezas Rubias	12	100	3	25	10	83,3

muestras más del 50 % del total de THMsT. A la salida de la ETAP, los niveles de cloroformo observados fueron algo más bajos que en los depósitos y redes de distribución. Todos los valores de bromoformo obtenidos en las muestras fueron inferiores a 5 µg/L, por debajo del límite de detección de la técnica.

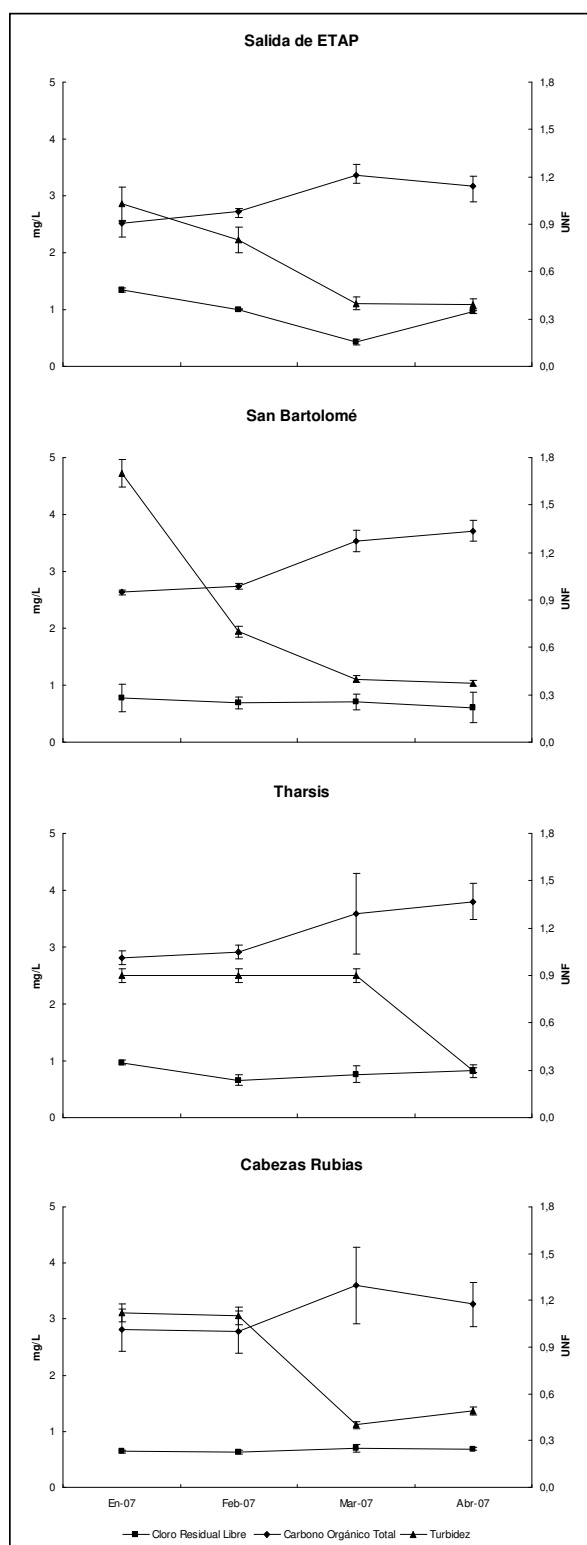
También se determinaron otros parámetros cuyos datos no se muestran. No se observaron diferencias en los valores obtenidos de conductividad eléctrica, pH, calcio y magnesio en los distintos puntos de muestreo. Respecto al CLR, exceptuando la salida de ETAP donde se encontraron dos valores superiores a 1 mg/L, todos los demás resultados se encontraban dentro de este valor marcado por el Real Decreto 140/2003.

La Directiva Europea 98/83/CE, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, plantea que a los cinco años de su entrada en vigor el valor máximo admisible de THMs Totales sea de 150 µg/L, y de 100 µg/L a los 10 años. En la Tabla 2 puede observarse que todas las muestras cumplieron con la normativa europea actual, estando el 100 % de las mismas por debajo del límite de 150 µg/L. Sin embargo, no todas las muestras cumplirían con la legislación europea, de obligada aplicación a partir del 1 de Enero de 2009 y que sitúa el límite máximo de THMs Totales en 100 µg/L, incluso a la salida de depósitos y en la red de uno de los municipios el incumplimiento llega hasta el 75 % de las muestras. Si tenemos en cuenta las recomendaciones de la

Environmental Protection Agency (EPA) el número de muestras que superan los 80 µg/L establecidos es muy alto, de forma que el porcentaje de muestras que incumplieron este valor no fue inferior al 75 %, llegando incluso al 100 % en los puntos de muestreo Salida de Depósitos y en la red de unos de los municipios.

DISCUSIÓN

La rapidez en la formación de THMs y su concentración final depende de 6 factores: temperatura (al aumentar la temperatura, manteniendo el pH y la dosis de cloro, mayor es la formación), pH (mayor al aumentar el valor del pH del agua por la acción catalítica del haloformo), cloro residual, precursores orgánicos ó sustancias húmicas en el recurso de agua que abastece a la ETAP, concentración de bromo y tiempo de contacto con el cloro. Sin duda, una de los factores que más afecta a la variación en los niveles de concentración de THMs es el cambio en las concentraciones de precursores en el recurso de agua que abastece a la ETAP. Muchos investigadores han encontrado que la concentración de THMs se incrementa con un mayor tiempo de contacto con el cloro, así como con la temperatura [16]. Aunque en nuestro estudio no se puede evaluar el efecto de la temperatura sobre el contenido en THMs debido al corto periodo de muestreo, si es de esperar que los niveles de THMs en verano pudieran ser algo mayores [17].

Figura 5. Niveles de Cloro Residual Libre, Carbono Orgánico Total y Turbidez a la salida de la ETAP y en red de los municipios.

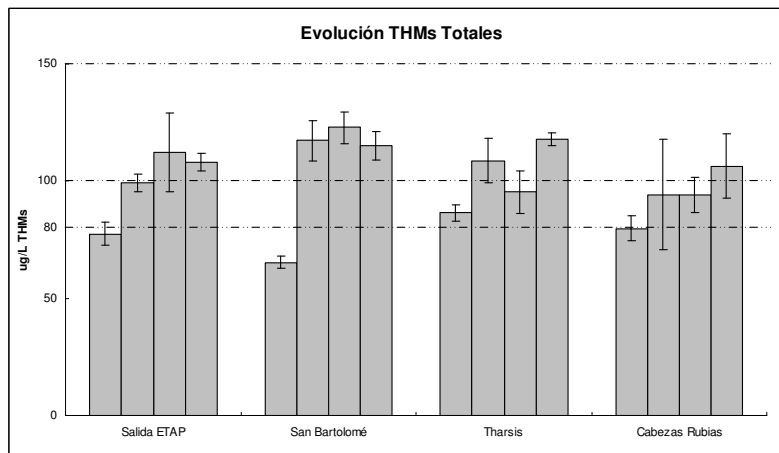
En España se ha documentado la presencia de concentraciones relativamente elevadas de THMs en el agua del grifo de diversas ciudades de la vertiente mediterránea. Un estudio reciente [3,8] señalaba a las

ciudades de Sabadell, Alicante, Barcelona y Manresa por la concentraciones alcanzadas, concretamente se estimó un nivel medio de 61 $\mu\text{g/L}$ en el área metropolitana de Barcelona. El origen de estas concentraciones se relacionaba con una elevada carga de contaminantes orgánicos en el agua captada. En otro estudio se encontró que los niveles de THMs en aguas del río Ter eran relativamente bajos, mientras que en las aguas del río Llobregat eran más elevados, donde superaban los 100 $\mu\text{g/L}$ [1]. En nuestro estudio los valores obtenidos, aunque normales según la legislación vigente, han sido más altos, probablemente debido a una mayor concentración de precursores en la captación y a tiempos superiores de contacto del cloro con estos precursores. Por otro lado, sería importante conocer el estado de las redes de abastecimiento, pues se podrían formar biopelículas de materia orgánica en las paredes de las tuberías y depósitos. El CLR presente podría reaccionar con estas biopelículas, causando así la gradual disminución del cloro libre en el sistema de distribución y contribuyendo así a la generación de THMs [15]. La cloración ha permitido controlar graves riesgos a corto plazo para la salud de la población y no puede discutirse su utilidad. Sin embargo, los nuevos tratamientos de potabilización no generan o disminuyen la formación de estos subproductos, entre los que merece destacar el ozono (ozonización + cloración). El problema es que el uso de ozono es costoso y requiere instalaciones específicas [3].

Como se expuso en resultados y al igual que lo observado en muchos estudios [15,16], el cloroformo fue el THM encontrado en mayor concentración (superando el 50 % de los THMs), mientras que el bromoformo no fue detectado. En relación a la ausencia de bromoformo, hecho que coincide con el estudio de Chang et al. [13], ésta puede deberse a que las fuentes que abastecen a los embalses estudiados provienen principalmente de aguas de ríos y aguas superficiales en las que el contenido en bromo es muy bajo.

CONCLUSIONES

Desde la perspectiva de la salud pública se hace preciso profundizar en las alternativas que garanticen un agua de suministro público cuyo consumo esté libre de riesgos. Puede concluirse que los gestores de los abastecimientos deberán vigilar y minimizar los niveles de materia orgánica existentes en el agua a potabilizar, modificar infraestructuras y/o tipo de tratamientos realizados para disminuir el contenido en THMs y cumplir con los valores establecidos para este parámetro a partir del 1 de Enero de 2009. De hecho, el gestor que ha colaborado en este estudio ya ha comenzado a modificar sus infraestructuras y procesos de tratamiento con el objeto de evitar la generación de subproductos procedentes de la desinfección, concretamente mediante la remoción de la materia orgánica proveniente de la captación y la que pudiera encontrarse a lo largo de las conducciones, la

Figura 6. Evolución Temporal de THMs Totales.

optimización de procesos de coagulación-floculación-decantación y filtración por carbón activo, el control exhaustivo de los niveles de desinfectante, pH y temperatura.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la empresa abastecedora de aguas de consumo GIAHSA (Gestión Integral del Agua de la Costa de Huelva, S.A.) por la financiación de este estudio y, en especial, al responsable de Mantenimiento y Calidad Antonio Domínguez Tello, sin cuya colaboración hubiera sido imposible su realización.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Calderón J., Capell C., Centrich F., Artaco L., González-Cabré M., Villalbí J. R. *Subproductos halogenados de la cloración en el agua de consumo público*. Gaceta Sanitaria. 16(3): 241-243 (2002).

[2] Dpto. Salud y Servicios Humanos EEUU. Servicio de Salud Pública. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). *Bromoformo y Dibromoclorometano. Resumen de Salud Pública* (2005).

[3] A. Sánchez Zafra. *Efectos de los trihalometanos sobre la salud*. Hig. Sanid. Ambient. 8: 280-285 (2008).

[4] Gomal K., Swarupa S., Bersillon J. L., Dubey S. *Chlorination by products, their toxicodynamics and removal from drinking water*. Journal of Hazardous Materials. 140: 1-6 (2007).

[5] F. J. Angel Monge, J.L. Lázaro, Camilo Ma y An Buhigas, P. de Seras. *Trihalometanos en aguas potables de consumo público de las provincias de*

Cádiz y Sevilla. IV Congreso Nacional de Sanidad Ambiental. Santiago de Compostela. (1996).

[6] Matamoros V., Mujeriego R., Bayona J. M. *Trihalomethane occurrence in chlorinated reclaimed water at full-scale wastewater treatment plants in NE Spain*. Water Research, 41: 3337-3344 (2007).

[7] *Re-evaluation of some inorganic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide*. Lyon: International Agency of Research on Cancer Publications (1999).

[8] Villanueva C. M., Kogevinas M., Grimalt J. O. *Cloración del agua potable en España y cáncer de vejiga*. Gac. Sanit. 15:48-53 (2001).

[9] McDonald JR, Komulainen H. *Carcinogenicity of the chlorination disinfection by product MX*. J. Environ. Sci. Heal. C. 23:163-214 (2005).

[10] WHO. *Trihalomethanes in drinking-water: background document for development of who guidelines for drinking-water quality*. WHO/SDE/WSH/05.08/64 (2005).

[11] Villanueva C.M., Cantor K.P., Cordier S., Jakkola J.J., King W.D., Lynch C.F., Porru S., Kogevinas M. *Disinfection by products and bladder cancer. A pooled analysis*. Epidemiology. 15:357-367 (2004).

[12] Graves C.G., Matanoski G.M., Tardiff R.G. *Weight of evidence for an association between adverse reproductive and developmental effects and exposure to disinfection by-products: a critical review*. Regul. Toxicol. Pharmacol. 34: 103-124. (2001).

[13] Chang E., Chao S., Chiang P., Lee J. F. *Effects of chlorination on THMs formation in raw water*. Toxicol. Environ. Chem. 56: 211-225 (1996).

[14] Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Washington: American Public Health Association. 6.21-6.32 (1998).

[15] Sarmiento A., Rojas M., Medina E., Olivet C., Casanova J. *Investigación de trihalometanos en agua potable del Estado Carabobo, Venezuela*. Gac.Sanit. 17 (2): 137-43 (2003).

[16] Chow B., Roberts P. *Halogenated by product formation by ClO₂ and Cl₂*. J. Envir. Engreg. Div.

ASCE 107: 609-612 (1981).

[17] El-Shahat M., Abdel Halim S., Hassan G. *Factors influencing the formation of Trihalometanes in drinking water treatment plants*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 67:549-553 (2001).

[18] Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas

destinadas al consumo humano. DOCE 330/L, DE 05-12-98. ANEXO I. "Parámetros" y "Valores Paramétricos". Parte B. Notas.

[19] Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE 45/2003, de 21 de Febrero.