

Determinación de la concentración de Trihalometanos en muestras de ambientes cerrados en la ciudad de San Juan

Miriam Ramona Augusto*, Omar Miguel Baudino**

*Instituto de Ciencias Básicas, UNSJ; ** Instituto de Biotecnología, UNSJ.

E-mail: *raugusto@uolsinectis.com.ar

Resumen

El proceso de potabilización del agua forma parte de los contenidos básicos de Ciencias Naturales en EGB 3 (Diseño Curricular EGB 3-1998- Ministerio de Educación-Prov. San Juan) y cobra importancia debido a que como consecuencia de la cloración, se forman subproductos carcinogénicos. El cloro elimina o inactiva los organismos patógenos, sin embargo en 1970 se descubrió que su aplicación implica un riesgo para la salud debido a la formación de trihalometanos (THM). En este trabajo se determinó la concentración de THM en ambientes cerrados de la ciudad de San Juan usando cromatografía gaseosa. Las muestras analizadas comprenden distintos puntos de la red de agua potable y una pileta climatizada y se encontraron valores elevados para la concentración de dichos compuestos.

Palabras clave: trihalometanos, determinación, contaminación, cloración.

Abstract

The potabilization procedure forms part of the basic contents of Biology in EGB 3 and it is important due to the development of carcinogenic subproducts. Chlorine removes or inactivates the pathogen organisms. however this, in 1970, it was discovered that its application carries a risk for health due to the formation of trihalomethanes (THM). In this work, the concentration of THM indoors in San Juan's city, is determined using gas chromatography. The samples analyzed were from different locations of the network of water distribution and one indoor swimming pool. High values for the concentrations of these compounds were found.

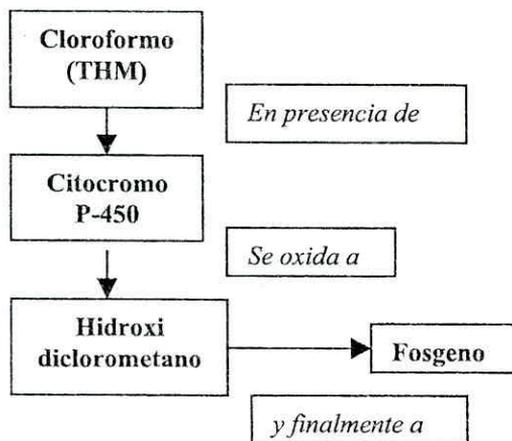
Key words: trihalomethanes, determination, contamination, chlorination.

Introducción

Los procedimientos de saneamiento generan además del efecto deseado, (eliminación de microorganismos) otros que no lo son (generación de contaminantes potencialmente dañinos para la salud). Con frecuencia determinados procedimientos de remediación ambiental desencadenan una cascada de efectos imprevistos y de diferente impacto y de allí la importancia del conocimiento para tomar decisiones adecuadas.

Una de las funciones de los docentes y sobre todo los docentes de Biología es transmitir a nuestros alumnos la necesidad de cuidar el agua y exigir que este nutriente que llega a la totalidad de la población, se encuentre en condiciones adecuadas, para evitar problemas de salud. La *biotransformación oxidativa* de los compuestos originados en el proceso de cloración del agua, en el organismo humano, trans-

curre mediante el siguiente esquema de reacción:



Esquema 1: Biotransformación oxidativa

El fosgeno es un compuesto altamente tóxico que al actuar sobre las proteínas de las células produce necrosis celular.

Sabemos que el agua es símbolo de vida. Es por ello que desde hace más de cien años se comenzó a aplicar el proceso de potabilización, para eliminar los contaminantes nocivos para el ser humano. El consumo de agua potable calculado por persona oscila entre los 250 y 300 litros diarios. Por otro lado, el cloro es el arma más eficaz para combatir los microorganismos que viven en el agua. La Secretaría de Salud Pública de la Nación exige que el nivel de cloro al final de la cañería, es decir en cualquier surtidor domiciliario sea de 5,0 mg/L. Sin embargo como consecuencia de la desinfección con cloro se encontraron a principios de la década del 70, compuestos orgánicos denominados trihalometanos (THM) en aguas para consumo humano (Carnicero, 1996; Casey, 1997).

El alerta sobre la frecuencia de estos compuestos en cantidades peligrosas fue dado en la ciudad de New Orleans, EEUU (Adin, 1991) donde se encontró cloroformo en la sangre de residentes del lugar. Esto llevó a la promulgación de la ley de Seguridad del Agua para consumo humano, la cual limita a 100 µg/L de THM totales en aguas listas para consumir. A partir de esta situación muchos investigadores de un gran número de países estudiaron la producción y los factores naturales y antrópicos que contribuyen a una mayor o menor carga en los suministros de agua de estos compuestos. La Organización Panamericana de la Salud y la Organización Mundial de la Salud publicaron "Guidelines for Drinking Water Quality" (1984) donde se hace una recopilación de estudios sobre efectos tóxicos y niveles máximos aconsejados. Un estudio piloto del Institute for Environmental Studies, Ámsterdam en 1993, señala un efecto potencial respecto a la exposición de personas por períodos prolongados a productos clorados en natatorios. El compuesto indicador, cloroformo, se detectó en la sangre de nadadores que practican en piletas cerradas pero no en aquellos que lo hacen en piletas abiertas, siendo la inhalación la principal vía de penetración (Weisel, 1996).

En nuestro país aunque ha habido reuniones en las que se ha tratado el tema de los THM, no hay legislación al respecto, ni tampoco considerable cantidad de estudios científicos. Por lo expresado, es muy importante desarrollar este tema en los aspectos analíticos, toxicológicos y

epidemiológicos, en el área de la salud pública y de medio ambiente donde sus conclusiones tienen mayor importancia. El estudio de sustancias en el medio ambiente a muy bajas concentraciones y su relación con parámetros de salud, es uno de los desafíos más importantes para los toxicólogos y ambientalistas.

Marco teórico

La formación de trihalometanos

La formación de THM puede tener origen natural a través de formas de vida que contienen peroxihalogenasas, capaces de fijar a sustancias orgánicas, halógenos a partir de los halógenos respectivos, o bien por la actividad humana, el vertido de residuos orgánicos al agua, suelo y aire, de precursores orgánicos o los mismos THM (Chairman, 1993).

Muchos estudios se han realizado sobre los efectos tóxicos de los THM y en general su captación por encima de cierto valor implica un riesgo potencial para la salud. La presencia de bromuros y ioduros en la materia orgánica de diverso origen (natural y antrópico) que arrastra el agua, cuando está en contacto con el cloro, hace que no tan sólo se formen las especies cloradas sino también los compuestos homólogos bromados, iodados y mixtos, estos dos últimos de difícil determinación debido a la inestabilidad del enlace carbono-iodo y por no existir patrones puros comerciales (Arora, 1997). Por ello los derivados clorados y bromados son los principales subproductos detectables de la desinfección: el cloroformo, bromoformo, diclorobromometano, y dibromoclorometano (Ventura, 1994). Estas son sustancias muy volátiles, que a las temperaturas de una ducha, pasan al aire, constituyendo una fuente potencial de toxicidad, particularmente por la exposición frecuente.

Debido a que la reacción de formación de THM no es instantánea, su concentración se incrementa mientras en el agua exista cloro libre, tanto es así que resulta notable la diferencia en la medida en distintos puntos de la planta de tratamiento. Por lo tanto, el consumidor recibirá una concentración mayor de THM que la medida en planta, ya que la reacción prosigue en la red de distribución. Además, la con-

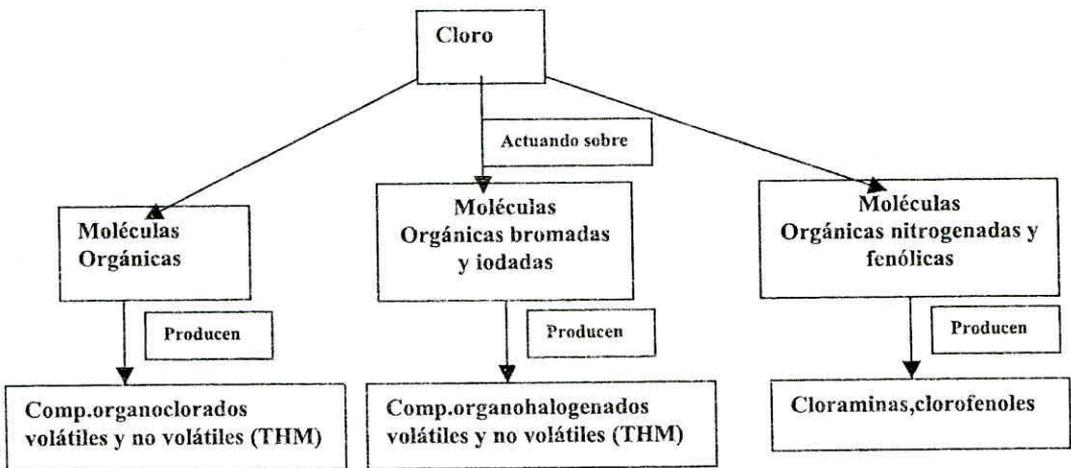
centración de estos compuestos, no depende sólo de la presencia de cloro libre, sino también del pH, concentración y naturaleza de los precursores (ácidos fúlvicos y húmicos), temperatura, y concentración de cloro libre en la primera etapa de cloración (Cheng, 1997, García Villanova et al, 1997).

Además de los THM, se ha detectado en el agua tratada un gran número de otros compuestos clorados. Por ejemplo, Rook (1997) ha caracterizado más de 20 subproductos clorados, y por su parte Jolly y Glaze (1975) han descrito un gran número de otros organoclorados en aguas potables. El cloroformo representa el 20%, mientras que los ácidos tricloroacético y dicloroacético se encuentran entre el 18 y 6%, respectivamente. Los compuestos nitrogenados presentes en el agua también reaccionan con el cloro formando cloraminas, mientras que los fenoles, que durante largo tiempo han causado

problemas de olor en aguas cloradas, generan clorofenoles.

En piletas de natación cerradas en un estudio que se realizó en los Países Bajos (Dowty y col., 1975), la concentración de cloroformo, fue de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y, 1 hora de natación en piletas cerradas excede lejos la exposición respecto a otras fuentes de contaminación.

La evolución tecnológica en el análisis de trazas ha permitido el descubrimiento de muchas sustancias orgánicas que comprobadamente tienen efectos tóxicos sobre diversas formas de vida en concentraciones muy bajas y en contacto crónico (Bellar, 1974; Cancho, 1997). Desde el punto de vista epidemiológico y toxicológico es muy importante conocer la producción de dichas sustancias y los parámetros que la regulan (tanto físicos como químicos). Un grupo importante de estas sustancias en agua es el de los THM (Esparza- García, 1997).



Esquema 2: Interacción del cloro con moléculas orgánicas

La fracción no volátil es la más peligrosa por su carácter mutagénico. La fracción volátil también de riesgo para la salud está compuesta principalmente por los THM, compuestos con enlace simple halógeno-sustituidos, fórmula general CHX_3 , siendo los principales:

TBM: CHBr_3 ; DBCM: CHBr_2Cl ; BDCM: CHBrCl_2 ; TCM: CHCl_3

Efectos sobre la salud

La mayor exposición a THM se realiza por ingesta de agua potable y por inhalación de sus vapores. Se ha estimado que la ingesta de cloroformo por la primer vía, para el caso de un adulto promedio, puede variar entre 4 y 88 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for chloroform, 1989). Diversos estudios indican que todos los THM se absorben rápidamente por la

vía gastrointestinal, mientras que el cloroformo es más rápidamente absorbido por los pulmones. Debido a su elevada lipofiliidad, su acumulación es mayor en tejidos de alto contenido graso, incluyendo grasa corporal, hígado y riñones (Criterio de Salud Ambiental-OMS).

Antiguamente, el bromoformo se administraba oralmente como sedante para niños con serios problemas de tos. La dosis típica era de 180 mg, suministrada de 3 a 6 veces por día. Las muertes ocasionadas por accidentes de sobredosis permitieron conocer que los signos en casos fatales son: depresión del sistema nervioso seguido de problemas respiratorios. El dibromoclorometano puede inducir tumores hepáticos en ratones. Se ha estudiado su genotoxicidad en varios ensayos, pero los datos obtenidos no son concluyentes. Se ha establecido, para el mismo, un valor guía en agua potable de 100 µg/L. Se ha demostrado que el bromodichlorometano induce adenomas renales y adenocarcinomas en ratas. Este compuesto ha dado resultados negativos y positivos en una variedad de ensayos de genotoxicidad *in vitro* e *in vivo*. Se ha establecido un valor guía de 60 µg/L.

El cloroformo es un depresor del sistema nervioso central y puede afectar las funciones hepáticas y renales. Se ha estimado la dosis letal en 211 mg/kg de peso, causando la muerte por problemas respiratorios y paro cardíaco. El IARC (International Agency for Research on Cancer) ha clasificado al cloroformo como "posible carcinógeno humano" (Castro de Esparza, Clifford, 1996; Acta Toxicológica Argentina, 1995, Weisel, 1996). Se ha demostrado que en estudios a largo plazo, este compuesto puede inducir carcinomas hepatocelulares en ratones. El valor guía establecido para esta sustancia es de 200 µg/L.

Trihalometanos en aire y en agua de piletas cubiertas

El descubrimiento de Bellar, Rook y Lichtenberg (1974) que la cloración de agua potable produce THM condujo a la suposición que este proceso podía tener riesgos para la salud y el medio ambiente (Dowty, 1975). La cloración es el proceso de desinfección más usado en las piletas de natación (Aiking et al., 1994). Los compuestos haloorgánicos, formados en este proceso, están presentes no sólo en el agua, si-

no también en el aire (Howard, 1996). La concentración de triclorometano, el más representativo de la clase se estima en 150 µg/L en promedio, pudiendo alcanzar a veces valores de 700-1300 µg/L.

La incorporación de los compuestos haloorgánicos por deportistas de la natación durante el entrenamiento intensivo puede alcanzar niveles de riesgo para la salud y el monitoreo de estos compuestos en agua y aire debería ser una rutina (Pontius, 1997).

Normativa

En la Argentina la normativa vigente, es la establecida en el Código Alimentario Argentino (Ley Nacional 18284/69 y Resoluciones Modificatorias) que en su artículo 982 se refiere al "Agua Potable para Provisión Pública". Dentro de las características químicas que debe cumplir fija como límite superior admisible para THM totales, el valor 100 µg/L. No hay normativa para los THM en aire de ambientes cerrados.

Objetivos generales de este trabajo

- Divulgar un aspecto poco conocido relacionado a la cloración en la potabilización de agua, como forma de contribuir a la formación general de Profesores de Biología
- Determinar la presencia y concentración de THM en vapor de agua de ambientes cerrados, proveniente de la red de agua potable, a fin de conocer el nivel de exposición del hombre por inhalación a estas sustancias tóxicas.

Metodología

Para la parte experimental se usó un Cromatógrafo de gases marca Chrompack modelo CP 9001, utilizando sistema de inyección "on column" y detector de captura electrónica (Bellar, 1974; Czerwinski, 1996; Hodgeson, 1995; Munich, 1995; Kolb, 1996). La parte experimental implicó dos etapas, la primera comprende la puesta a punto de la técnica analítica y procesamiento de las muestras y; la segunda, la evaluación de los resultados y su tratamiento esta-

dístico Algunos de los resultados obtenidos fueron los siguientes:

a) Límites de detección

La concentración mínima detectable: entre 0,010 µg/l para el DBM y 0,024µg/l para el TBM

b) Forma de muestreo

Luego de evaluar diferentes metodologías, se concluyó que el método apropiado para realizar el muestreo era a partir del agua caliente de las duchas domiciliarias, teniendo la precaución de tomar la temperatura. En las muestras se procedió a realizar una extracción líquido-líquido, (Munch, 1995-USEPA, Office of water), previo al análisis. Dado que estos compuestos son volátiles era razonable convertir estos resultados a cantidad de THM en fase de vapor a partir de la ley de Henry (Keating, 1997).

Resultados

A fin de calcular la concentración de cada uno de los THM en el aire húmedo de ambientes cerrados (Howard et al., 1996), se procedió a buscar los valores de la constante de Henry a 40°C, para cada uno de los compuestos en estudio, según "*Chemical Properties Handbook-Yaws*"(1999), y "*Compilation of Henry's law constants for inorganics and organic species of potential importance in Environmental Chemistry- Sander R.*". Se seleccionaron 12 muestras correspondientes a domicilios del radio urbano y a una pileta climatizada de la ciudad de San Juan. Algunos de los valores encontrados se muestran a continuación, corresponden a concentración de THM en ppb (unidad de concentración que expresa la cantidad de cada compuesto en mg/m³, independiente del volumen del ambiente cerrado considerado). Los resultados han sido convertidos a Trihalometanos en estado gaseoso a través de la ley de Henry y corresponden a la media de tres determinaciones

Muestra 7 Agua subterránea Conc. mg/m ³	
Cl ₃ CH	125,404±1x10 ⁻³
Cl ₂ BrCH	-
Br ₂ ClCH	-
Br ₃ CH	-

Muestra 12 Pileta climatizada Conc. mg/m ³	
Cl ₃ CH	4070,237±4x10 ⁻³
Cl ₂ BrCH	7820,131±3x10 ⁻³
Br ₂ ClCH	107,266±3x10 ⁻³
Br ₃ CH	8,203±5x10 ⁻³

Muestra 1 Red domiciliaria Conc. mg/m ³	
Cl ₃ CH	1012,827±1x10 ⁻³
Cl ₂ BrCH	407,650±2x10 ⁻³
Br ₂ ClCH	143,316±3x10 ⁻³
Br ₃ CH	24,859±1x10 ⁻³

Muestra4 Red domiciliaria Conc. mg/m ³	
Cl ₃ CH	450,156±1x10 ⁻³
Cl ₂ BrCH	387,381±3x10 ⁻³
Br ₂ ClCH	146,571±1x10 ⁻³
Br ₃ CH	20,102±2x10 ⁻³

Tabla 1. Valores de concentración de THM, contenidos en el vapor de agua de 4 muestras

Conclusiones

- Tomando en consideración el trabajo de Baudino y col. (1997), donde se encontró que la concentración de estos compuestos en una muestra de agua tomada al ingresar a la planta potabilizadora de la provincia de San Juan era nula, podemos

afirmar que los trihalometanos hallados en los ambientes cerrados son consecuencia de la etapa de cloración del procedimiento de desinfección.

- En las muestras analizadas (correspondientes a ambientes cerrados de la ciudad de San Juan, donde se produce evaporación de THM provenientes del agua de

red), el cloroformo es el componente mayoritario.

- El lugar donde se tomó la muestra 1 se encuentra a mayor distancia de la planta potabilizadora que el lugar donde se tomó la muestra 4 y los valores superiores de THM en 1 que en 4, son posibles, dado que la reacción de obtención de THM no es instantánea y continúa mientras exista cloro libre disponible.
- Los valores encontrados son elevados, pero no se pueden comparar con los valores normados, dado que la Legislación vigente corresponde a agua potable (100 µg/L como máximo para la suma de THM), mientras que en ambientes cerrados se expresa en mg/m³.
- Para el caso de la muestra 7 (agua subterránea), podemos observar que sólo fue detectado cloroformo en bajas cantidades. Las muestras subterráneas no son sometidas a procesos de desinfección con cloro y la depuración natural es debida a la filtración que experimenta el agua a través de las napas.
- Para la muestra 12 (pileta climatizada), los valores encontrados de THM, son extremadamente altos, muy superiores a los datos encontrados en la bibliografía so-

bre mediciones de THM en natatorios cubiertos en otros países. Sin embargo en nuestro país no hay legislación que norme la cantidad de estos compuestos volátiles en natatorios cubiertos.

Es importante destacar, por último, la persistencia en ambos niveles del enfoque ambientalista en las propuestas educativas lo que implica que prevalece una concepción de ambiente limitada a lo natural y lo que podría asociarse a una de las particularidades citadas por Gaudiano (1999) para la particular historia en América Latina de la Educación Ambiental, puesto que ella surgió desde proyectos comunitarios de conservación elaborados y desarrollados por Biólogos y se derivó luego al campo educativo; a diferencia, por ejemplo de los Estados Unidos, donde surge desde proyectos educativos elaborados por maestros primarios.

Reconociendo las resistencias y obstáculos (Jiménez Aleixandre, 1995; García de la Torre, 1995) en provocar cambios conceptuales, epistemológico y axiológico de las teorías implícitas en este dominio, se reafirma además, la necesidad de contar con espacios de formación continua y de ayuda pedagógica a estos docentes, para fortalecer estas innovaciones escolares con un marco de coherencia entre las lecturas de la teoría y la práctica.

Bibliografía

- Adin, A.; Katzhendler, J.; Alkaslassy, D. y Rav-Acha, Ch. 1991. Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: a kinetic model. *Wat. Res.* (25), N° 7, pp. 797-805.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for chloroform. 1989. Atlanta, US Department of Health and Human Service.
- Aiking, H.; Acker, M.B.; Scholten, R.; Feenstra, J. y Valkenburg, H. 1994. Swimming Pool Chlorination : a health hazard? *Toxicology Letters*, 72, pp. 375-380.
- Arora, H.; LeChevallier, M. y Dixon, K. 1997. DBP occurrence survey. *Journal AWWA*, 89, Issue 6, pp. 60-68.
- Baudino, O.; Suero, E.; Augusto, M. y Jiménez, M. 2001. Trihalometanos en agua para consumo humano de la ciudad de San Juan (Argentina). *Tecnología del agua*, 218, pp. 67-71.
- Bellar, T.A.; Rook, J. y Lichtenberg, J. 1974. Determining volatile organics at micrograms per liter levels by gas-chromatograph. *L. Amer Water Works Assoc.*, 66, pp. 739-744.
- Cancho, B.; Galceran, M. y Ventura, F. 1997. Determinación de los subproductos de desinfección minoritarios formados en la planta de Sant Joan, Despi (Barcelona). *Tecnología del agua*, 164, pp. 43-52.
- Carnicero, M.; Torra, A. y Valero, F. 1996. Influencia de los bromuros en la formación de THM durante la cloración de aguas superficiales. *Tecnología del agua*, 156, pp. 56-60.
- Casey, J. y Chua, K.H. 1997. Aspectos de la formación de THM en agua potable. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* n° 46(1), pp.31-39.
- Castro de Esparza, M. L. HDT 49-50: uso de cloro para la desinfección de aguas para consumo humano: Efectos en la salud Humana. En:

<http://200.10.250.34/cswwww/proyecto/repidisc/publica/hdt049.html>

- Chairman, M. 1993- International Conference of naturally-Produced Organohalogenes, *EWB de Leer*, Netherlands, pp. 14-17.
- Cheng, L.; Fu, L.; Angle, R.P. y Sandhu, H.S. 1997. Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta. *Atmospheric Environment*, Vol. 31, N° 2, pp. 239-246.
- Clifford, P.; Weisel Wan-Kuen, J. 1996. Ingestion, inhalation and dermal exposures to chloroform and trichloroethene from tap water. *Environmental Health Perspectives*, 104, N°1, pp. 48-52.
- Código Alimentario Argentino. I.S.B.N. 950-9407-05-4. De la Canal y Asoc., Bs. As.
- Criterio de Salud Ambiental (OMS) N° 163. 1995. Cloroformo. *Acta Toxicológica Argentina*, 3(2), pp. 43-45
- Czerwinski, J.; Zygmunt, B.; Namiesnik, J. 1996. Application of solid phase microextraction for determination of volatile halogenated hydrocarbons in air and water of an indoor swimming pool. *Fersenius Envir. Bull*, 5, pp. 55-60.
- Diseño Curricular EGB 3. 1998. Ciencias Naturales. Ministerio de Educación. Gobierno de la Provincia de San Juan.
- Dowty, B; Carlisle, D., Laseren, J.; Land Stoter, J. 1975. Halogenated hydrocarbons in New Orleans drinking water and blood plasma. *Science*, 187, pp. 75-77.
- Esparza, M.L. Uso del cloro para la desinfección de agua para consumo: Efectos en la salud humana. En: <http://cswwww/proyecto/repidisc/publica/hdt/hdt049.html#efectos>.
- García Villanova, R.; García, C.; Gomez, A.; Paz García, M. y Ardanuy, R. 1997. Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I. At the municipal treatment utilities. *Wat. Res.*, Vol 31, N° 6, pp. 1299-1308.
- Guidelines for Drinking Water Quality. 1993 (2nd edition) Vol I, II y III. Autor WHO: World Health Organization.. Ed. Mc Millan, Geneva.
- Hodgson, J.W. y Cohen, A.L. 1990. Determination of chlorination disinfection byproducts chlorinated solvents, and halogenated pesticides, herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron capture detection. *Method 551*, pp. 169-201.
- Howard, C. y Corsi, R. 1996. Volatilization of chemicals from drinking water to indoor air: role of the kitchen sink. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 46, pp. 830-837.
- Keating, G.; Mc Kone, T. y Gillett, J. 1997. Measured and estimated air concentrations of chloroform in showers : effects of water temperature and aerosols. *Atmospheric Environment*, Vol 31 , N° 2, pp. 123-130.
- Kolb, B. 1996. Quantitative trace analysis of volatile organic compounds in air, water, and soil using equilibrium headspace gas chromatography. *LC-GC*, Volume 14, N°1, pp. 45-54.
- Munch, D.J. 1995. (USEPA, Office of water) and Hautman, D.P. (International Consultants, Inc.) Method 551.1.
- Pontius, F. 1997. Future directions in water quality regulations. *Journal AWWA*, Vol 89, Issue 3, pp. 40-54.
- Sander, R. 1999. Compilation of Henry's law constants for inorganics and organic species of potential importance in Environmental Chemistry. Max Planck Institute of Chemistry. Versión 3. www.mpch-mainz.mpg.de/sander/res/henry.html.
- Ventura, F.; Romero, J.; Boleda , M. y Martí, I. 1994. Identificación de contaminantes orgánicos volátiles en agua. *Tecnología del agua*, 131, pp.17-28.
- Weisel, C.; Van Kuen, J. 1996. Ingestion, inhalation and dermal exposures to chloroform and trichloroethene from Tap Water. *Environmental health perspectives*, 104(1), pp. 48-51.
- Yaws. 1999. *Chemical Properties Handbook*. Ed. Mc Graw Hill.