

**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**

**Facultad de Farmacia  
Departamento de Química Analítica Nutrición y Bromatología**



**Subproductos de Cloración Inorgánicos y Orgánicos en las Aguas de Castilla y León. Estado Actual y Perspectivas ante la Revisión de la Directiva Europea.**

**Maria Vilani Oliveira Dantas Leite**

**Salamanca, España 2011.**



**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**

**Facultad de Farmacia  
Departamento de Química Analítica Nutrición y Bromatología**



**Subproductos de Cloración Inorgánicos y Orgánicos en  
las Aguas de Castilla y León. Estado Actual y Perspectivas  
ante la Revisión de la Directiva Europea.**

**Maria Vilani Oliveira Dantas Leite**

**Directores: Dr. Rafael J. García-Villanova Ruiz  
Dra: Ivania Margarita Toruño Fonseca**

**Salamanca, España 2011.**



**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**

**Facultad de Farmacia**

**Departamento de Química Analítica Nutrición y Bromatología**

**Subproductos de Cloración Inorgánicos y Orgánicos en las Aguas de Castilla y León. Estado Actual y Perspectivas ante la Revisión de la Directiva Europea.**

Memoria que para alcanzar el Grado de Doctor en Nutrición presenta la licenciada

Maria Vilani Oliveira Dantas Leite

Fdo.: Maria Vilani O.Dantas Leite.



Dr. D. Rafael García-Villanova Ruiz, Profesor Catedrático de Nutrición y Bromatología de la Universidad de Salamanca y Dra. Dña. Ivania Margarita Toruño Fonseca, profesora Titular en el Dpto. de Control de Calidad de Alimentos de la Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua (UNAN- León), directores del trabajo: **Subproductos de Cloración Inorgánicos y Orgánicos en las Aguas de Castilla y León. Estado Actual y Perspectivas ante la Revisión de la Directiva Europea**, realizado por Dña. Maria Vilani Oliveira Dantas Leite, para optar al grado de Doctora por la Universidad de Salamanca, AUTORIZAN la presentación del mismo, al considerar que se ha alcanzado los objetivos inicialmente previstos.

Salamanca, 24 de Junio de 2011.

Dr. D. Rafael J. García-Villanova Ruiz

Dra. Dña. Ivania M. Toruño Fonseca





*“La verdad absoluta la tiene Dios, todo el resto son apenas opiniones.”*  
*D. Fructuoso Mangas párroco de La Purísima de Salamanca*



## DEDICATORIA

A David y Alice, por el tiempo que me han concedido, un tiempo robado a la historia familiar. Sin su apoyo este trabajo nunca se habría escrito y, por eso, es también vuestro. A vosotros todo mi amor y gratitud.



## AGRADECIMIENTOS

No es fácil llegar, se necesita ahínco, lucha, deseo y como no el apoyo como el que he recibido de muchos durante este tiempo....

A Dios, por estar presente en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón y iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino aquellas personas que han sido soporte y compañía durante todo este período. Gracias Dios.

Al Prof. Dr. Rafael García-Villanueva Director de este trabajo por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección, brindándome la oportunidad de recurrir a su capacidad y experiencia científica.

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a co-directora de tesis Dra. Ivania M. Toruño Fonseca por su importante aporte y participación en el desarrollo de esta memoria. Su capacidad para guiar mis ideas ha sido una contribución invaluable.

A todos los profesores del Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, por la amistad, cariño, respeto y por la gran calidad humana que me han demostrado.

A todos los compañeros de laboratorio, que desde el primer momento me acogieron con amistad y cariño. Mati, Montse, María José, Joaquín, José Luis, Natalia, Rebeca, Raúl, Kike, Felipe, Nacho, y muy especialmente a José Miguel por haberme guiado durante los primeros pasos en el laboratorio. A todos muchas gracias por haberme ofrecido siempre tanta amabilidad.

A Miguel Espinosa y Javier Espuelas, de GOMENSORO S.L., por el asesoramiento en el uso del cromatógrafo iónico en el método de HAAs.

A Consejería de Sanidad de la Junta de CyL, por el suministro de muestras para la realización de este trabajo.

Al Dr. César Raposo, del Servicio de Espectrometría de Masas de la Facultad de Ciencias, por brindarme su ayuda, por su disposición a colaborar con esta memoria.

También agradezco al IRNASA-CSIC, especialmente al DR. Adolfo C. Iñigo y su quipo, por su atención durante mi estancia.

A mi madre y mis hermanos. Gracias por la oportunidad de existir, por el sacrificio en algún tiempo incomprendido, por el ejemplo de superación incansable y por el amor incondicional.

Gracias a todos mis amigos, los más lejanos y los que he conocido aquí en Salamanca. Pero sobre todo a Alexandre y Agostinha, Jessé y Irene, Paco y Assun, Agus y Zanna, muy especialmente a Sonia do Vale, porque son esa clase de personas que dan lo mejor de si mismos sin esperar nada en cambio...porque sabéis brindar ayuda cuando es necesario.

A D. Hilda, por encomendarme con Dios para que saliera adelante y volviera pronto a Brasil. A mis cuñadas, Ildete porque estuvo en los primeros momentos de esta experiencia, a Fátima por el incentivo y apoyo en los momentos difíciles, Ilzinha y Mary por estar ahí y por cuidaren a Alice.

## INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. La potabilización del agua.....	5
1.2. Reactivos de cloro usados en la desinfección.....	10
1.3. Teoría y práctica de la cloración.....	20
1.4. La obtención del cloro.....	26
2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	33
3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	39
3.1. Subproductos de cloración orgánicos.....	39
3.1.1. La reacción del cloro con la materia orgánica natural de las aguas.....	39
3.1.2. Presencia en las aguas destinadas a consumo humano.....	44
3.1.3. Toxicología y epidemiología.....	48
3.1.4. Métodos de análisis de ácidos haloacéticos.....	59
3.2. Subproductos de cloración inorgánicos.....	64
3.2.1. La formación de bromato, clorito y clorato.....	64
3.2.2. Presencia en las aguas destinadas a consumo humano.....	66
3.2.3. Toxicología y epidemiología.....	68
4. LEGISLACIÓN Y RECOMENDACIONES.....	75
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	81
5.1. Análisis de trihalometanos.....	81
5.2. Análisis de bromato, clorito y clorato.....	85
5.3. Medida del cloro.....	88
5.4. Medida de la materia orgánica: T.O.C.....	88
5.5. Desarrollo de un método analítico de ácidos haloacéticos.....	91
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	95
6.1. Monitorización de trihalometanos en aguas. Evolución multianual.....	95
6.2. Exploración de trihalometanos en piscinas interiores.....	119
6.3. Monitorización de bromato, clorito y clorato en aguas.....	122

6.4. Investigación de bromato, clorito y clorato en reactivos de hipoclorito.....	144
6.5. Exploración de ácidos haloacéticos. Nuevo método analítico.....	152
7. CONCLUSIONES.....	165
8. BIBLIOGRAFIA.....	171
ANEXO.....	189



## **INTRODUCCIÓN**



## 1. INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos naturales de mayor importancia para la actividad humana y la vida, probablemente más que la propia energía, y uno de los factores que limitan su normal desarrollo. Se estima que el consumo mundial de agua se ha multiplicado por 7 desde principios del siglo XX. (Comisión Europea, 2000). Este aumento es aún mayor en los países industrializados y está relacionado con el nivel de vida y sobre todo con la complejidad de la actividad. En tanto es obvio que unas actividades continúan consumiendo la misma cantidad de agua que antaño, como son la vida animal y vegetal (en sus funciones de constitución de la materia viva, vehículo de nutrientes y catabolitos y medio de reacciones bioquímicas), otras actividades han visto enormemente aumentado su uso, como son las relacionadas con la higiene y sanidad y, sobre todo, con la actividad industrial y, más aún, el ocio.

Al contrario que los recursos minerales y energéticos convencionales, el agua no es un recurso agotable; su balance a escala global es cero. Sin embargo, su desigual distribución geográfica y este enorme aumento de la demanda plantean la hipótesis de que en un plazo no muy lejano se hablara de insuficiencia de agua en un mundo con población creciente y demanda aún superior a este aumento de población. Preocupa esta situación particularmente en los llamados segundo y tercer mundo, en unos casos por escasez de agua y en otros por inexistencia de infraestructuras de abastecimiento y saneamiento adecuadas que garanticen un uso sanitariamente seguro. La Organización Mundial de Salud (OMS) continúa afirmando que una mayoría de países, con unos 1.100 millones de habitantes, no tienen acceso a agua limpia. (WHO/UNICEF, 2001); (Pacific Institute, 2003) y que, como consecuencia de ello, un 80% de las enfermedades padecidas por sus habitantes tiene todavía como causa última el agua y alimentos no higienizados. Y estima que unos 25.000 niños y adolescentes mueren cada día por infecciones gastrointestinales producidas por agua y alimentos no desinfectados.

Pese a que actualmente las previsiones de crisis futuras en el suministro del agua sea un tema presente en las agendas internacionales de los gobiernos, (las Naciones Unidas proyectan que para el año de 2025 más de 2/3 de la población mundial vivirá en países con serios problemas de carencia de suministros de agua potable) la calidad de agua de consumo humano sigue preocupando a los responsables por el abastecimiento de agua potable.

A lo largo del pasado siglo los países desarrollados han incorporado la práctica de la desinfección del agua como un proceso ineludible, fijo e establecido para

mantener la calidad microbiológica del agua controlando los riesgos de enfermedades infecciosas de transmisión hídrica. Los resultados han sido muy claros, para poner un ejemplo, los valores de mortalidad por enfermedades diarreicas en Europa son de 3/1000 mientras que en África 12.4%. Si bien, en los países desarrollados estos riesgos han dejado de ser un problema acuciante, simultáneamente ha crecido la preocupación ante la contaminación química del agua de bebida: dentro del extenso listado de microcontaminantes hoy conocidos se encuentran compuestos originados como consecuencia del propio proceso de desinfección con cloro y sus derivados.

Ante realidades tan distintas podríamos decir que mientras el acceso al agua juntamente con las deficiencias en el saneamiento urbano es el mayor problema de los países en vías de desarrollo, muy alejado de este problema están las aspiraciones del mundo desarrollado al que preocupa el control de estos subproductos de la cloración del agua. El interrogante sobre los posibles efectos potenciales a largo plazo en la salud pública, introdujo la necesidad de optimizar las prácticas de potabilización para minimizar su formación.

A partir de los estudios pioneros de Rook y Bellar (1974) que por primera vez describen en el agua clorada la presencia de los Trihalometanos (THMs), compuestos sospechosos de carcinogenicidad, son muchas las investigaciones llevadas a cabo con el objetivo de aclarar sus efectos sobre la salud humana. Los resultados de los estudios de toxicidad de estos compuestos, tanto de toxicología experimental como epidemiológicos, han mostrado la necesidad de conocer los mecanismos de formación y eliminación para sí minimizar su presencia habitual en el agua de bebida y establecer límites permisibles. Distintas administraciones (OMS, USEPA, UE) han propuesto normativas de calidad de agua potable que regulan su presencia, fijando valores límite de concentración. También es cierto que se han intensificado las investigaciones sobre métodos alternativos de desinfección como el ozono, dióxido de cloro, radiación ultravioleta, entre otros.

Se conocen ya más de 600 subproductos de cloración del agua a los que tanto los estudios toxicológicos como los epidemiológicos reconocen muy diversa nocividad. Pero de otra parte es consenso entre toda la comunidad científica que los riesgos de enfermar son más altos y significativos si se prescinde de la desinfección. Así, se estima que el riesgo de morir por alguna enfermedad infecciosa de transmisión hídrica es 1000 veces mayor frente el riesgo de morir por cáncer, y que la morbilidad (riesgo de enfermar por agua no desinfectada) es 1.000.000 veces mayor que el riesgo de

enfermar por cáncer. (Solzona y Méndez, 2002). Esta constatación llevó a la OMS a considerar que los riesgos microbiológicos a corto plazo son incuestionables y en general de mayor impacto que los riesgos a la salud a largo plazo causados por los subproductos formados. Así, recomienda que se haga un correcto uso del análisis riesgo-beneficio, sin jamás comprometer la desinfección.

Debido a que el cloro y sus derivados son los reactivos más utilizados en los procesos de desinfección por los abastecimientos de agua, la presente discusión se centrará sobre todo en este tipo de desinfectante y sus subproductos, entre ellos los que han tenido mayor interés en la comunidad científica y autoridades sanitarias: Trihalometanos (THMs), Ácidos Haloacéticos (HAAs) y los inorgánicos Clorito, Clorato y Bromato.

### **1.1. LA POTABILIZACIÓN DEL AGUA**

Desde el principio, en la antigüedad se utilizaban técnicas de tratamiento para mejorar el aspecto estético del agua, pero Costa (1994) subraya que a juzgar por el grado de sofisticación del sistema griego y romano, en el siglo IV a.c. el hombre guardaba algunas precauciones y de una manera intuitiva relacionaba ya el uso del agua con la transmisión de enfermedades.

Documentos en sánscrito de 2000 a.c. aconsejan el envasado del agua en vasijas de cobre o barro, la exposición al sol y el filtrado a través de filtro vegetal, arena y grava. Otros registros hacen referencia a que los egipcios el año 1500 a.c. utilizaban sulfato de alúmina para aclarar y purificar el agua. (World of Water, 2000).

Alrededor del siglo VI a.c. los griegos construyeron en Samos un túnel para la captación y conducción del agua a largas distancias, considerado por Heródoto como la mayor obra habida en Grecia hasta entonces. Se dice también que el sistema de saneamiento poseía incluso letrinas, según se ha encontrado en Atenas. En el año 460 a.c. a pesar de no conocer el mundo de los seres microscópicos Hipócrates clasificó y comparó las aguas para consumo y recomendó filtrar y hervir el agua de beber.

En 312 a.c. Roma construyó su primero acueducto con 16.5 Km de largo para llevar agua de las montañas a la ciudad. Según Liebmann (1979), Roma tenía en esta época una red de distribución de más de 400 Km de extensión y un sistema de alcantarillado con 4.3 m de diámetro escavado en rocas evitando la liberación de aguas usadas en la calle. Según Costa, (1994) en los años 50 d.c. Roma era

abastecida por un sistema constituido por once acueductos con una distribución diaria de agua de alrededor de 1000 L por habitante, distribuida en fuentes públicas y casas de baño, mucho más de lo necesario para el consumo humano de la época.

Sin embargo, todos estos ingenios e infraestructura para el saneamiento, no fueron suficientes para contener el deterioro del agua. Solo se escondía la suciedad, ya que todo volvía a los cursos de agua. Durante la Edad Media la distribución del agua parece haber sido reducida y los hábitos de higiene poco considerados, de manera que hubo un deterioro de las condiciones sanitarias y avance de las epidemias, un considerable paso atrás desde el punto de vista sanitario. (Liebmann, 1979). Comprobado este hecho por la reducida cantidad de agua, donde en algunas localidades llegaba a ser de 1L diario por habitante, generando graves consecuencias para la salud.

En el siglo XVI el cirujano francés Ambroise Paré relacionó el consumo de agua estancada como causa de enfermedades debido a presencia de animales venenosos como serpientes, sapos, etc. En esta época se creía que las enfermedades eran transmitidas a través de olores. Torres Villarroel (España, 1744) en su tratado de hidrología aconseja no beber el agua recién cogida "...deben dejarla aquietar y reposar en las tinajas para que bajen al fondo sus impurezas", y afirma "...también es conveniente beberla cocida y colada".

Para buscar una fecha histórica en el tratamiento del agua para abastecimiento público, hay que remontarse al año 1804, en Paisley y tres años más tarde a la ciudad de Glasgow, también en Escocia, donde se instalan los primeros sistemas de filtración permanente a través de arena que consiguen retener buena parte de la carga bacteriana del agua.

La filtración y decantación fueron durante los años 1700 las técnicas de tratamiento establecidas para la remoción de partículas suspendidas en el agua, aunque en este tiempo no se podía medir el grado de claridad obtenido. También a partir de ahí algunos progresos se puede anotar en los procesos de potabilización, tales como: utilización de sulfato de aluminio (Inglaterra, 1767); construcción del primero filtro lento (Escocia, 1804; París, 1806).

El estudio epidemiológico realizado por John Snow sobre transmisión del cólera en 1854 marcó el inicio de una nueva etapa en los sistemas de tratamiento del agua. A partir de este estudio Snow combatió la teoría de la generación espontánea como la única explicación para las epidemias, anticipando en una década la formulación de la teoría de los microorganismos de Pasteur (1880) y la identificación del *Vibrio cholerae*

por Koch (1884). Los estudios realizados por Koch demostraron la importancia del proceso de filtración en la eliminación de algunos gérmenes ya que la materia orgánica contenida en el agua encubre microorganismos patógenos.

El cloro se describió y aisló en Suecia en el año 1774 por el químico Carl Wilhelm Scheele. La primera mención a la aplicación del cloro para oxidar la materia orgánica se hace en el año 1835 en Filadelfia por el Dr. Robley Dunglison en su libro *Human Health* y es a partir de entonces cuando comienza su aplicación en la desinfección de hospitales y ocasionalmente a la del agua. En el año 1902, se conoce la primera planta municipal de cloración permanente en la ciudad de Middelkerke (Bélgica) y hacia el año 1912 en la pequeña y turística ciudad de Niagara Falls (Nueva York). Y a partir de entonces, y a lo largo de todo el pasado siglo XX, comienza la lenta pero continua incorporación de este reactivo a la desinfección municipal de las aguas, sin que se pueda ciertamente decir que esto alcance ni mucho menos a toda la población mundial, como se ha indicado antes, al citar a los 1.100 millones de habitantes que aún no disponen de esta seguridad.

### **1.1.1. Clarificación (Coagulación y Floculación)**

La clarificación tiene la finalidad de remover impurezas por medio de la combinación de los procesos de coagulación y filtración. Se hace necesaria la clarificación de las aguas naturales cuando poseen coloides responsables de la turbidez. Su eliminación no se puede hacer por simple filtración pues su tamaño es tan pequeño que atraviesan fácilmente los filtros. Estas partículas que podrían por su peso sedimentar no lo hacen debido a estar cargadas en su superficie. Su constante repulsión produce su mantenimiento en disolución no verdadera (coloidal) o pseudo-solución y la imposibilidad de asociación. (Gray, 1994). El sulfato de alúmina es el coagulante más utilizado y en China durante varios siglos se clarificaba el agua batiéndola con una caña perforada, repleta de aluminio en polvo.

La coagulación (“coagulare”= juntar) se refiere al fenómeno químico de desestabilización de las cargas superficiales, generalmente negativas, de partículas coloidales en suspensión presentes en el agua a partir de la adición de un coagulante. El coagulante neutraliza la carga electronegativa del coloide permitiendo que las partículas no se repelan y se agreguen unas a otras formando flóculos en la etapa siguiente a la coagulación, y así precipiten más rápidamente. A ella sigue la floculación (“floculare”= formar un floculo, una estructura porosa muy fibrosa parecida a una pelusa de lana). Una vez desestabilizado el coloide y cuando ya comienza lentamente

a sedimentar, es necesario aumentar su volumen, peso y sobre todo cohesión. (Gray, 1994). Al contrario que en la coagulación, donde la interacción es del tipo electrostático o interiónico, ahora el fenómeno se debe a la formación de enlaces químicos o físicos. Los flóculos formados serán removidos por los procesos de separación (sedimentación, flotación y filtración), en función de su tamaño, densidad y características físico-químicas.

La eficiencia del proceso de remoción de los contaminantes en suspensión depende de la calidad del agua, de los factores de operación (dosis, tipo de coagulante), temperatura, agitación y pH de coagulación. Se emplean normalmente, y por este orden de más a menos frecuente, el sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)_3$ , el cloruro férrico ( $FeCl_3$ ) y mucho menos el sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ).

Aunque las sustancias que producen la turbidez de las aguas son más bien inorgánicas, las causantes de sabor, olor y color suelen ser más bien orgánicas y también se suelen eliminar con este procedimiento al ser adsorbidas y aprisionadas por los flóculos (Marti, 2001).

### **1.1.2. Filtración**

En los filtros deberán quedar retenidos el limo, la arcilla, los coloides y los propios microorganismos (algas, protozoos y bacterias, en una proporción que puede alcanzar al 95%). (Gray, 1994). Un filtro puede estar constituido por una capa porosa fina de agente filtrante depositada por flujo en un soporte, o por un lecho de material granular no poroso que se fija por gravedad o por el flujo. Las unidades que más se emplean son los filtros rápidos de arena, en los que el material se fija mediante la gravedad y el flujo tiene lugar en sentido vertical de arriba abajo. El medio filtrante suele estar apoyado en un lecho de grava. Generalmente la grava tamizada cuidadosamente se dispone en una serie de capas de varios centímetros de espesor, que oscilan entre las piedras gruesas del fondo y las partículas de 0.25 cm de la parte superior. El filtro se lava periódicamente con agua y aire introducidos alternativamente en flujo inverso, lo que produce la resuspensión de toda la materia que, al rebosar, es recogida en canales laterales (Water Quality and Treatment, 1990).



### 1.1.3. Desinfección

Los anteriores procesos de coagulación y filtración rápida no son capaces de remover todos los microorganismos y por ello el descubrimiento del cloro y su aplicación como desinfectante representó un hito en el control de las enfermedades de transmisión hídrica. Clásicamente se llama desinfección a la eliminación o reducción a niveles sanitariamente aceptables de un amplio número de microorganismos (generalmente bacterias) patógenos en sus formas vegetativas, pero no necesariamente las esporas bacterianas, en cualquier alimento o superficie. (Hayes, 1993). El término es poco preciso y en la práctica suele referirse a la destrucción o inactivación de las bacterias de origen intestinal. La desinfección raras veces alcanza la esterilización, por no ser necesaria en el agua de suministro municipal. No se puede confundir desinfección con esterilización pues esta última es la total exterminación de todas las formas de vida presentes en un medio.

La desinfección suele también eliminar materia orgánica no viva y muchas veces responsable de sabor, color y olor, aunque en ocasiones más bien puede incrementar el sabor y olor. Las características que resumen un buen desinfectante son la capacidad de destruir los microorganismos patógenos, no ser tóxico en las cantidades normales de utilización, coste asequible y que tenga un efecto residual de manera que constituya una barrera sanitaria contra recontaminación en la red de distribución (Fair *et al.* 1990).

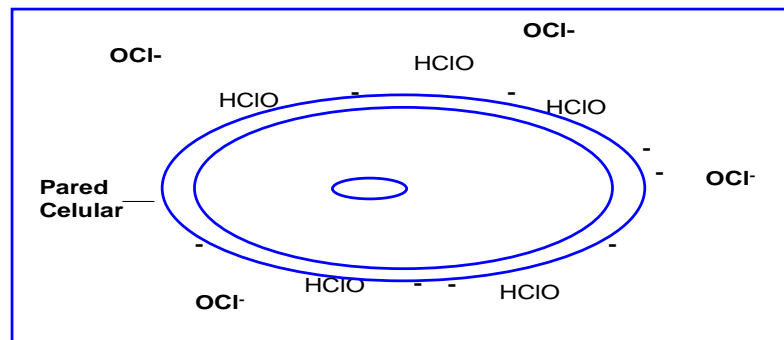
### 1.1.4. Mecanismos de la desinfección con cloro

El mecanismo de la desinfección con cloro no es del todo conocido. Ninguna de las varias teorías vigentes parece erigirse en la única; probablemente todas son ciertas y contribuyen. Se acepta que se basa en la oxidación con posterior ruptura de la pared celular e interferencia en el metabolismo, inactivando enzimas y produciendo la muerte del microorganismo.

Al comprobar que pequeñas cantidades del ácido hipocloroso destruía bacterias, Green y Stumpf (1946) formularon la hipótesis de un mecanismo de inhibición enzimático, es decir, la muerte de la célula bacteriana era resultado de la reacción química del ácido hipocloroso con una enzima *trifosfatodesidrogenasa*, esencial en la actividad respiratoria del metabolismo celular. Friberg, (1957) comprueba que el cloro destruye la membrana bacteriana modificando las funciones de permeabilidad de la célula. Campers y McFeters (1979) observan que afecta el

transporte de nutrientes a través de la membrana celular. Merece la pena resaltar que ninguno de estos probables mecanismos es único, sino que actúan según el tipo de sustrato.

La superioridad en la eficiencia de la desinfección con el ácido hipocloroso con relación a otras formas de cloro se atribuye no solo a la capacidad de oxidación, sino también a su velocidad de difusión a través de la pared celular. El pequeño tamaño de su molécula y su neutralidad eléctrica permiten una rápida penetración en la célula, atacando grupos enzimáticos cuya destrucción provoca la muerte del microorganismo. La reducida acción bactericida de los iones hipoclorito se debe a su carga negativa que impide su aproximación y penetración en la membrana celular también de carga negativa.



**Figura 1: El ácido hipocloroso neutro penetra en la pared celular (con carga negativa) de los microorganismos mejor que los iones hipoclorito (también con carga negativa).**

## **1.2. REACTIVOS DE CLORO UTILIZADOS EN LA DESINFECCIÓN**

### **Cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ )**

El cloro en su forma elemental, es un gas de color verde amarillento alrededor de 2.5 veces más denso que el aire. Muy reactivo, es más estable que el hipoclorito y se transporta y almacena como gas licuado bajo presión. Tiene un olor muy fuerte, sofocante que irrita el sistema respiratorio y mucosas y es tremendamente tóxico. En la naturaleza, el cloro se encuentra principalmente como iones cloruro disueltos en los

océanos o depositados en las minas de sal, forma parte de cloruros sobre todo en forma de cloruro de sodio y se extrae de estos a través de la oxidación por electrólisis en celda de membrana de una salmuera de cloruro sódico.

La toxicidad del cloro es sobre todo aguda, la DL50 para una exposición de 1h fue 293-473 ppm (864-1395 mg/m<sup>3</sup>) en ratas y 137 ppm (404 mg/m<sup>3</sup>) en ratones. Los principales efectos observados fueron irritación de los ojos y tracto respiratorio (Zwart y Woutersen, 1988). La exposición prolongada a bajas dosis puede agravar problemas de asma, bronquitis, tuberculosis, daño en la capacidad pulmonar, dermatitis crónica. El cloro no es clasificable en cuanto a su carcinogenicidad en animales y, aunque no sea el desinfectante perfecto, su popularidad se debe al hecho de que tiene amplio poder bactericida y capacidad residual. No obstante su utilidad va más allá, previene el crecimiento de algas, mantiene limpios los lechos filtrantes, es relativamente efectivo en la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos, además de ser fácilmente accesible en las formas de gas, tabletas o soluciones de hipoclorito. Entre otras ventajas, es más barato con relación a otros desinfectantes, de mayor facilidad de aplicación debido a solubilidad en agua. A 10°C, 1L de agua disuelve 3.10 L de cloro gaseoso y a 30°C sólo 1.77 L.

La elección del cloro o de cualquiera de sus derivados en el proceso de desinfección, depende de las características del abastecimiento y de su eficacia en función de la naturaleza del agua, tiempo de contacto, pH y temperatura. La práctica de su aplicación, por lo general, consiste en una precloración para satisfacer la demanda inicial y una postcloración para continuar con la desinfección y además mantener un residual en la red.

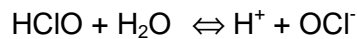
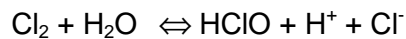
La concentración aceptable de cloro residual se define en las normas de calidad del agua de cada país. Como referencia la EPA recomienda un residual mínimo de 0.2 mg/L, después de 4 horas de contacto. La OMS considera que un mínimo de cloro residual de 0.5 mg/L después de 30 minutos de contacto y para aguas con una turbidez menor de 1NTU lo que garantiza una desinfección satisfactoria.

La importancia de mantener un residual en la red de distribución, radica en la necesidad de controlar un recrecimiento bacteriano y de biofilm y actuar como indicador si se ha producido una penetración de materia orgánica en la red. Sin embargo, Le Chevallier (1990) y Vanderkooij (1992) demostraron una baja efectividad del cloro en el control de biopelículas bacterianas.

Todas las formas de cloro son muy corrosivas y tóxicas, como consecuencia se requiere cuidado en el manejo, transporte y almacenamiento, necesitando operadores

más capacitados puesto que además el sistema de dosificación es muy diverso. Actualmente, debido a las normas de seguridad y precauciones cada vez más exigentes para el manejo del cloro gas, viene creciendo la tendencia en reemplazarlo por el hipoclorito sódico, incluso en los grandes abastecimientos. Sin embargo, el mayor argumento que limita su utilización es la generación de los subproductos de la desinfección, principalmente los THMs y HAAs. A la par, algunas especies parasitarias han mostrado resistencia al cloro, incluyendo *ooquistes de Cryptosporidium parvum*, quistes de *Entamoeba histolytica* y *Giardia lamblia*, y huevos de gusanos parásitos (EPA, 1999).

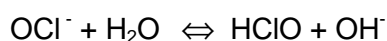
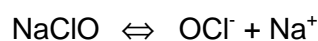
El cloro en cualquiera de sus formas en contacto con el agua se hidroliza para formar ácido hipocloroso (HClO) e ion hipoclorito (OCl<sup>-</sup>); pKa = 7.8.



La concentración de cualquiera de las especies depende del pH, de manera que es necesario actuar sobre éste para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la derecha donde se favorece la formación de HClO, especie de mayor efecto germicida. A pH < 5,0 predomina el cloro molecular (Cl<sub>2</sub>); A 5.0 < pH < 7.5 se favorece la presencia de ácido hipocloroso (HClO); y a valores de pH > 7.5 tiende a estar presente el ion hipoclorito (ClO<sup>-</sup>). Por lo tanto, el poder desinfectante del cloro decrece cuando el pH es elevado, motivo por lo cual se debe efectuar la cloración antes de la corrección final del pH. Tanto el ácido hipocloroso como el ion hipoclorito, actúan como desinfectante, aunque el primero es 80 veces más efectivo (White, 1994). Por lo general el agua bruta puede presentar valores de pH entre 5.0 y 10.0 prevaleciendo a ese pH las formas del ácido hipocloroso y el ion hipoclorito. El cloro existente de estas dos formas, es definido como **cloro residual libre** y posee un poder desinfectante mayor que el llamado **cloro residual combinado**.

### 1.2.1. Hipoclorito Sódico (NaClO)

El Hipoclorito sódico o lejía, junto con el hipoclorito de calcio son los derivados del cloro preferentemente utilizados como alternativa al cloro gaseoso. Al igual que el cloro, es un oxidante muy potente y un desinfectante eficaz principalmente en pequeñas poblaciones. El hipoclorito sódico se disocia en agua de acuerdo con la siguiente reacción:



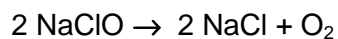
Aunque popularmente es común referirse al hipoclorito de sodio como lejía, existen diferencias entre los dos. De acuerdo con la norma española UNE-901 para productos químicos utilizados en el tratamiento de agua para consumo humano la solución de hipoclorito sódico puede tener hasta 180g de cloro activo por litro y en el momento de su distribución por el fabricante se acepta una concentración igual o mayor a 160g/L, nunca menor. Las lejías se clasifican en función de su contenido de cloro activo: la denominación lejía se reserva para las soluciones con contenido en cloro activo no inferior 35g/L ni superior a 60g/L y lejía concentrada para las soluciones con contenido en cloro no inferior a 60g/L, ni superior a 100g/L y que están destinadas para uso doméstico, colectividades e industrias relacionadas con alimentación. Se debe tener en cuenta que la denominación lejía apta para la desinfección de agua de bebida solo es aplicable a las disoluciones de hipoclorito de sodio con concentración de cloro activo comprendida entre 35 y 60g/L (R.D. 349/93). Algunos países y organismos de normalización recogen en sus especificaciones de calidad un contenido bromato no superior a 0.5mg/g (ANSI, 2005).

Se define como cloro activo, al porcentaje en peso de cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ) que aporta el compuesto en cualquiera de sus estados. Significa decir, que si se tiene una solución de hipoclorito con contenido de cloro activo de 10%, es que se ha burbujado 10g de cloro gas en 100mL de agua. Las ventajas de la desinfección con hipoclorito sódico, incluyen las mismas que el cloro gas en cuanto a la eficacia y protección residual, sumándose otras como mayor sencillez en la aplicación, lo que requiere poca cualificación de los operadores y menor peligrosidad.

La inestabilidad de la solución de hipoclorito, es el mayor problema de este tipo de sistema de desinfección puesto que afecta su efectividad teniendo como consecuencia la necesidad de aumentar la dosificación, hecho que hace aumentar el coste. Diferentes factores influyen en la estabilidad de la solución de hipoclorito: concentración de la solución, temperatura, exposición a la luz, pH (alcalinidad) y presencia de metales, lo que puede producir una disminución de su concentración a razón de 0.75g de cloro activo por día (White, 1999). Esto significa una vida corta por lo cual es importante controlar la tasa de descomposición y extender su tiempo de vida útil, que se consigue controlando dichos factores.

La reacción más común de descomposición del hipoclorito sódico es la formación de clorato y oxígeno. El clorato es un subproducto del proceso de fabricación y puede formarse durante el almacenamiento. Cuando el hipoclorito

producido por electrólisis es muy concentrado y durante el proceso de producción la mezcla entre el cloro y sosa ocurre en una región del reactor con bajo pH (<10.0), se contribuye a la descomposición por la formación del ácido hipocloroso el cual se transforma en clorato. Por otra parte, la autodestrucción con formación de oxígeno es función de la pureza del hipoclorito, los metales pesados como cobre y níquel si no son removidos después de la producción darán lugar a una importante formación de oxígeno.



Generalmente, los abastecimientos pequeños no tienen medios suficientes para analizar ni la riqueza ni las impurezas que puedan llevar las soluciones, por lo que esta información es obligación de las empresas que distribuyen el producto y que debe responder por la idoneidad y características ante la reglamentación vigente. White, (1999) describe que las soluciones más estables son las que presentan pH entre 12.0-13.0, concentración de cloro por debajo de 10%, un contenido de hierro, cobre y níquel por debajo de 0.5 mg/L, almacenadas en la oscuridad y a temperatura menor de 20°C. Un pH menor de 11.0 y pequeñas cantidades de metales de transición (Fe, Ni, Mn, Co) del orden de 1-2 mg/L hacen aumentar hasta 2 veces la velocidad de descomposición, mientras que por cada 5°C de incremento de temperatura la tasa de descomposición se duplica (Gordon, *et al.*, 1994).

El control del pH y temperatura de producción, así como la limitación de la concentración final del producto y un grado elevado de pureza (bajo nivel de sólidos suspendidos y de metales pesados), son medidas para evitar la descomposición del hipoclorito. El adecuado manejo y almacenamiento final puede mantener la calidad del producto y minimizar la formación de clorato. Para un tiempo de almacenamiento superior a una semana, se recomienda la reducción de la concentración del hipoclorito a través de dilución con agua blanda. Normalmente el hipoclorito es entregado aproximadamente a 120g/L o 160g/L de cloro disponible, la reducción de la concentración de 120g/L a por ejemplo 60g/L disminuirá la tasa de descomposición en un factor de 5 aproximadamente, generando también beneficios en los costes por kilogramo del producto. (ELNOSA, 2003).

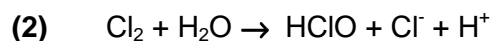
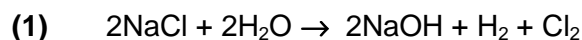
En cuanto a los datos toxicológicos, la DL50 en ratas (vía oral) para una solución de 12% de cloro activo fue mayor de 2000 mg/kg. Ensayos en animales no han evidenciado carcinogenicidad ni mutagenicidad con lo cual no se encuentra en la lista de sustancias cancerígenas de IARC.

La aplicación de hipoclorito generalmente se hace a través de bombas dosificadoras o dosificador automático, que permite controlar la frecuencia y el volumen de inyección del producto, a la tubería de entrada de agua al depósito. El ajuste de dosificación de la bomba requiere el conocimiento de la concentración del desinfectante y flujo de entrada de agua en el depósito. La vigente Directiva 98/83/CE y el R.D 140/2003 fijan un máximo residual de cloro libre y combinado, respectivamente, de 1.0 y 2.0 mg/L medidos en el punto de consumo, pero nada dice del contenido mínimo. En España, muchas Comunidades Autónomas, entre ellas Castilla y León, acordaron un mínimo de 0.5 mg/L a la salida del depósito y 0.2 mg/L en el grifo del consumidor.

### 1.2.2. Generación de Hipoclorito “in situ” o Electrólisis

La producción de hipoclorito “in situ” se lleva a cabo utilizando una célula electrolítica y una solución de cloruro sódico a concentración 5.500 ppm. Desde hace años constituye una alternativa para los inconvenientes en el transporte, pero aunque es más estable, no elimina la atención que se debe poner en el almacenamiento. Sí es verdad, que disminuye la manipulación siempre peligrosa del gas cloro. Este sistema requiere un mayor nivel de mantenimiento y conocimientos técnicos, tiene un más alto coste, ya que es necesaria la sustitución periódica de los electrodos, por ello no se ve viable la implantación en los pequeños abastecimientos. En Castilla y León apenas se conoce.

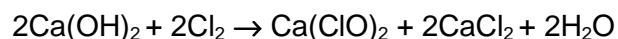
El proceso químico de la electrolisis ocurre en distintas fases. Inicialmente la electrolisis del cloruro sódico en el ánodo conduce a la formación de cloro (Cl<sub>2</sub>) **(1)**, que se hidroliza en agua formando ácidos hipocloroso y clorhídrico **(2)**.



### 1.2.3. Hipoclorito cálcico

El hipoclorito de calcio  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , se obtiene a partir de hidróxido de calcio (Cal hidratada). El proceso tiene como etapa principal la reacción de cloro gaseoso con la cal, seguida de una precipitación de hipoclorito cálcico deshidratado. Esta forma de hipoclorito suele encontrarse granulada, en polvo o en pastillas en concentraciones entre 65-70% de cloro activo, que se descompone fácilmente en agua liberando oxígeno y cloro. Este derivado del cloro es preferible, sobre todo en las pequeñas plantas de tratamiento de agua y en piscinas, tiene las mismas ventajas del hipoclorito sódico en cuanto a obtención del cloro residual y eficacia de la desinfección.

El hipoclorito cálcico es muy estable, por eso tiene una vida útil más larga que el hipoclorito líquido. Bajo condiciones normales pierde de 3 a 5% de cloro activo al año, es de fácil manipulación y almacenamiento aunque es mucho menos soluble que las otras formas de cloro y por ello puede causar obstrucciones en las tuberías. También requiere cuidados especiales de conservación para evitar el contacto con materiales orgánicos ya que es explosivo.



En lo que se refiere a exposición aguda y crónica, muestra parecidos efectos que el cloro e hipoclorito sódico. Los envenenamientos severos son muy infrecuentes en estas soluciones y si ocurren dan lugar a síntomas transitorios aunque se observan efectos crónicos como la neumonitis tóxica severa. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que las sales de hipoclorito no son clasificables en cuanto a su efecto cancerígeno en seres Humanos.

### 1.2.4. Cloraminas

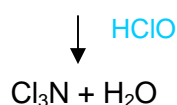
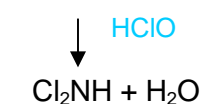
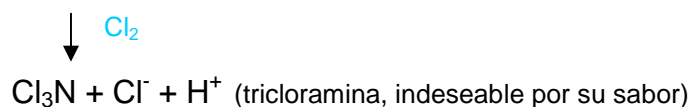
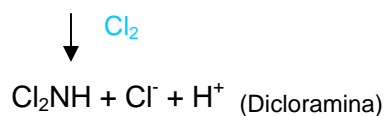
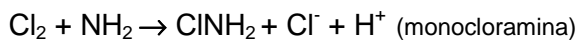
Para la generación de la cloraminas, generalmente se utiliza como fuente al cloro gas puro y soluciones gaseosas de hidróxido de amonio u otros compuestos de amonio. Es la llamada "cloración a cloro combinado" o "cloración residual combinada" o cloraminación. El proceso consiste en la aplicación de cloro gas seguido de amoniaco gas o hidróxido de amonio que reaccionan proporcionando una desinfección efectiva tras un mezclado adecuado y tiempo de contacto suficiente, manteniendo cloro residual combinado en la red. Este mecanismo, al igual que cualquier derivado del cloro se basa en la liberación del ácido hipocloroso, no disociado. La capacidad bactericida de las cloraminas se atribuye a la pequeña constante de hidrólisis lo que permite la formación de una pequeña cantidad de ácido hipocloroso, pero a medida que este desaparece, la hidrólisis continua de la cloramina proporciona más ácido



hipocloroso y amoniaco. Las cloraminas son 10-25 veces menos oxidantes que el ácido hipocloroso HClO por ello necesitan mayor concentración y tiempo de contacto para la eficacia de la desinfección.

En comparación con los desinfectantes más empleados, la eficiencia bactericida de las cloraminas en los tratamiento de agua quedaría con el siguiente orden: ozono > dióxido de cloro > cloro libre > cloraminas. En cuanto a la estabilidad y persistencia en la red de distribución el orden sería: Cloraminas > Dióxido de cloro > Cloro libre > Ozono (Quirós, 2005).

La proporción con que se producen una u otra cloramina dependen de factores como cantidad de nitrógeno amoniacal en el agua, temperatura, tiempo de reacción, pero sobre todo del pH y la relación inicial Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (Martí, 2003). A pH > 7.0 y una relación molar Cl/NH<sub>3</sub> igual o menor a 1 (aproximadamente 4/1 en peso), predominará la formación de monocloramina. De esta manera, a los valores de pH normales de tratamiento del agua entre 7.0-8.0 fundamentalmente están presentes las monocloraminas que es la especie preferible ya que no originan problemas de sabores y olores. La dicloramina posee tasa de formación más baja alcanzando su máximo a pH < 5.0 no representan un porcentaje significativo a menos que la relación molar Cl/NH<sub>3</sub> sea mayor que 1 o que el pH sea el bajo. Las tricloraminas solo se formaran a valores de pH < 4.0 o en gran exceso de cloro. La reacción siguiente muestra la formación de las diferentes cloraminas.



El empleo de la cloraminación como alternativa a los procesos de desinfección en el tratamiento del agua tuvo inicialmente el objetivo de proporcionar un residual de cloro más persistente que el cloro libre, a la vez de evitar la formación de compuestos como los clorofenoles que aportan sabores y olores indeseables. Sin embargo, cuando se conoció que las cloraminas formaban en menor grado los conocidos subproductos de desinfección, especialmente los THMs y tenían mejor efectividad en la prevención de crecimiento de biofilms, el interés en su utilización aumentó en muchos abastecimientos.

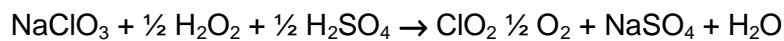
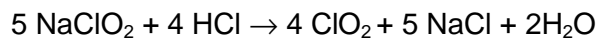
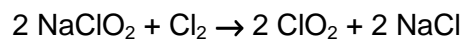
En Estados Unidos y Canadá el uso de cloraminas está muy extendido y se han llegado a reducir entre el 40 y 80% de THMs en algunas plantas, aunque no sea observada la misma reducción para HAAs (Quirós, 2005). Su fácil preparación, mayor efectividad en el control de biofilms, mejor protección contra el crecimiento bacteriano, mayor estabilidad y por supuesto menor formación de subproductos se destacan como principales ventajas de la cloraminación. Por ello, en los últimos años se viene recomendando como desinfectante alternativo para el tratamiento de aguas con elevada cantidad de materia orgánica, con el objetivo de reducir la formación de subproductos de desinfección. (WHO, USEPA 2005).

Sus limitaciones provienen de que puede generar tricloruro de nitrógeno (tricloramina), que confieren sabor y olor desagradables, y su menor poder oxidante comparado al cloro libre las convierte en un desinfectante primario (precloración) poco indicado, de manera que suelen ser utilizadas como desinfectante secundario (postcloración), mediante empleo previo de cloro gas, ozono o dióxido de cloro. De otra parte, una excesiva cantidad de cloraminas en la red de distribución urbana convierte el nitrógeno en nitrito y nitrato por las bacterias nitrificantes (*nitrosomonas* y *nitrobacter*).

La información toxicológica sobre cloraminas es todavía limitada. Estudios realizados por la EPA muestran efecto en el hígado de ratas y ratones a los cuales se les había administrado durante 91 días agua con dosis de 200 y 400 mg/L de monocloraminas. También se observaron alteraciones citológicas en el hígado de ratones a los que se administraron 400 mg de cloraminas en el agua durante el mismo período, aunque en las ratas no se observaron efectos relacionados. Basado en los resultados de inflamaciones crónicas en el hígado de ratones se sugirió un NOAEL (Nivel de efecto adverso no observable) de 50mg/l o 8,3 mg/Kg/día.

### 1.2.5. Dióxido de Cloro

El gas dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) es obtenido por la mezcla de ácido clorhídrico y clorato de sodio o bien de clorito y cloro gas. Es un gas muy inestable y explosivo y por ello difícil de transportar por lo que es generado *in situ*, esto aumenta los costes de fabricación, de 5 a 10 veces más caros que el cloro. La manera más usual para generación del dióxido de cloro, consiste en la reacción del clorito de sodio ( $\text{NaClO}_2$ ) con cloro gas, o ácido clorhídrico. Otra alternativa menos conocida usa clorato de sodio que es reducido por peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en medio ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).



El dióxido de cloro, al contrario del cloro gas, no se hidroliza y permanece en el agua como gas. Como desinfectante actúa a través de la interrupción de la síntesis proteica y ha demostrado una capacidad oxidante-bactericida 2.5 veces mayor que el cloro, por lo que también oxida hierro y manganeso con lo cual tiene gran efecto en el control de olor y sabor. También ha demostrado mayor efectividad en la eliminación de *Giardia* y *Cryptosporidium* y su acción no se encuentra afectada por el pH. El rango de tratamiento habitual está entre 0.1 y 1.0 mg/L. El posible exceso de clorito sin reaccionar obliga a vigilar su aplicación, generalmente resuelta añadiendo un exceso de cloro.

Debido a que no reacciona con la materia orgánica ni con otras sustancias inorgánicas con compuestos de N es presentado como una alternativa ya que apenas genera subproductos halogenados de desinfección. Su característica oxidante selectiva es la más destacada de este compuesto, por ello su aplicación está indicada en abastecimientos en que las fuentes contienen altas concentraciones de precursores (WHO, 2004).

No obstante, la literatura registra más de 40 subproductos de la desinfección con dióxido de cloro, los más frecuentes clorofenoles, aldehídos, ácidos málico, fumárico y oxálico, aunque se desconoce la toxicidad de estos. Los cloritos y cloratos son los subproductos más importantes en este sistema de desinfección. Sin embargo, existe una cierta incertidumbre de los riesgos que representan para la salud la formación de estos aniones.

### **1.3. TEORÍA Y PRÁCTICA DE LA CLORACIÓN**

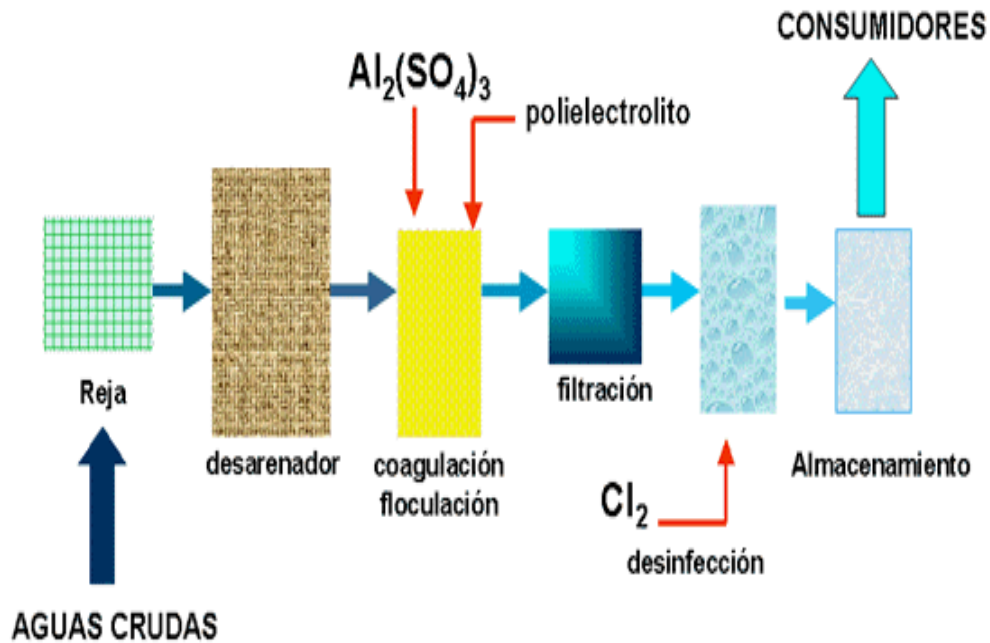
#### **1.3.1. Cloración**

En 1902 aparece en Bélgica la primera planta municipal que de forma permanente trata con hipoclorito cálcico  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ; y en 1912 la primera que emplea hipoclorito sódico en USA. Todo ello se produce con la opinión contraria de prestigiosos científicos de la época que no consideran suficientemente probada la inocuidad del cloro.

Con un consagrado historial de eficacia en la desinfección de las aguas y en el control de los brotes de enfermedades de transmisión hídrica, la utilización del cloro sigue siendo hasta hoy el procedimiento de desinfección más común en los sistemas de abastecimiento. En países en vías de desarrollo cuyos recursos financieros y personal cualificado son generalmente limitados, características como el potencial germicida, bajo coste, fácil comercialización y manejo y el efecto residual tienen una importancia decisiva (García-Villanova, 2003).

Los términos desinfección y cloración se confunden a menudo, ya que ambas acciones oxidación y desinfección ocurren simultáneamente. Según se utilice como oxidante o desinfectante, el cloro y sus derivados se comportan de manera distinta. Utilizado como bactericida su eficacia aumenta al disminuir el pH, mientras que como oxidante es más eficaz a pH más alto (Martí, 2003).

El diseño de una planta potabilizadora, así como la elección del tipo de cloración (residual libre, residual combinada, pre y postcloración, rechloración, dechloración, etc.) se debe basar en el conocimiento de las características naturales del agua, al menos en aquellos parámetros que interesan. El esquema siguiente, muestra las posibles operaciones realizadas en una planta de potabilización de agua.



**Figura 2: Esquema de una Planta Potabilizadora**

En toda planta potabilizadora de agua las moléculas orgánicas e inorgánicas, partículas suspendidas y la microbiota del agua bruta, que reaccionan y consumen cloro, dan lugar al término conocido como “demanda de cloro”. Algunas de estas reacciones pueden transcurrir antes de que se haya logrado la desinfección propiamente dicha, lo que frecuentemente obliga a la adición de una cantidad mayor de la necesaria para la mera desinfección.

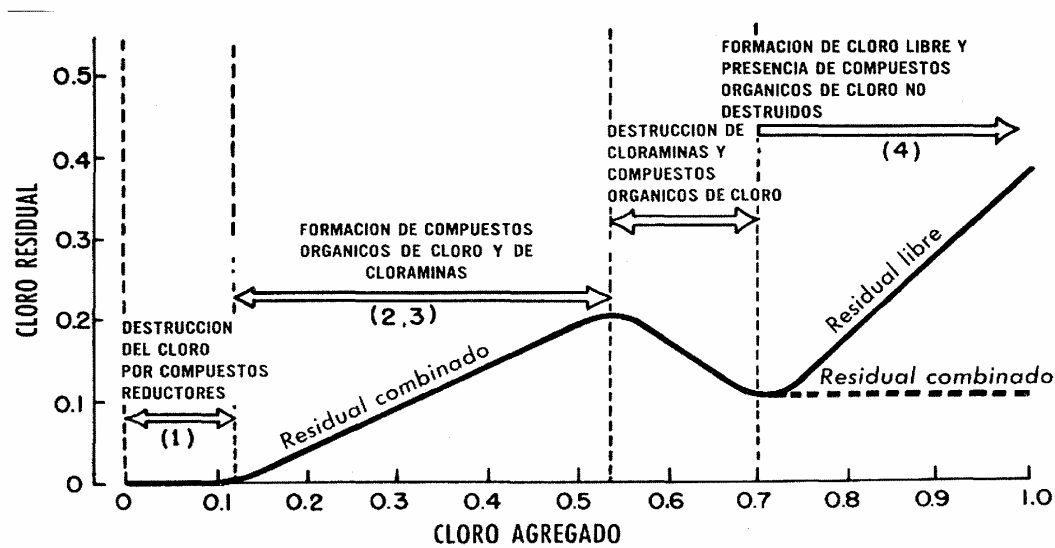
En general, las reacciones con especies inorgánicas son muy rápidas y estequiométricas (excepto con el amoníaco), mientras que con las orgánicas suele ser lenta y su grado depende del exceso de cloro. Cualquier sistema de desinfección que utilice cloro, debe tener en cuenta dosis de cloro y tiempo de contacto. La dosis varía con base en la demanda de cloro y características del agua que pueden ser temperatura, alcalinidad y contenido en nitrógeno (EPA, 2005).

El cloro sobrante, combinado con compuestos nitrogenados orgánicos e inorgánicos, se denomina “cloro disponible combinado”, y es también desinfectante. Por otra parte, la suma de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  y  $\text{ClO}^-$  que permanece en el agua después de acabada la reacción con el nitrógeno, se denomina “cloro residual libre”.

Desde el punto de vista práctico se emplean tres técnicas de tratamiento con el cloro: cloración simple, cloración al punto de ruptura y cloraminación.

En la **cloración simple** el cloro se aplica sin que exista la preocupación de satisfacer la demanda inicial, simplemente se persigue que al final de cierto tiempo de contacto mantenga un residual de 0.1-0.2 mg.L<sup>-1</sup> de cloro libre. Esta técnica solo puede ser empleada en aguas con poca materia orgánica pues no presenta efecto bactericida adecuado, el cloro se consume rápidamente.

En la **cloración residual libre o al punto de ruptura** se aplica una dosis controlada y en exceso de cloro, capaz de satisfacer la demanda inicial (reacción con la materia orgánica y agentes reductores) y garantizar cloro libre para el proceso de desinfección así como para dejar una cantidad residual a la salida de la planta y a lo largo de la red. En este proceso se identifican distintas fases como se muestra en la (Figura 3).



**Figura 3: Curva Representativa de la Cloración a Punto de Ruptura.**

Inicialmente todo el cloro añadido es consumido por la reacción con la materia orgánica y compuestos inorgánicos (nitrito, hierro ferroso) presentes en el agua, en este momento el cloro residual es cero (1). A continuación, se añade más cloro que se combina con el nitrógeno amoniacal dando lugar a la formación de cloraminas. Esta reacción alcanza un máximo cuando todo el amonio disponible se combinó con el cloro para formar cloraminas (2-3). Aumentando la dosis de cloro, las cloraminas son

oxidadas y destruidas hasta un mínimo que se llama punto de ruptura. A partir del punto **(4)** apenas progresa la reacción y el cloro introducido está finalmente disponible como cloro libre (ácido hipocloroso e ion hipoclorito) para su función desinfectante residual.

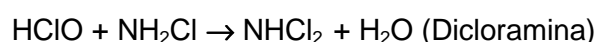
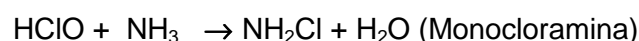
La **cloración residual combinada o cloraminación** implica la aplicación del cloro al agua para producir con amoníaco natural o añadido, cloro residual combinado (cloraminas) y mantenerlo en parte o en la totalidad del sistema de abastecimiento. La especie desinfectante que se pretende formar mayormente es la monoclорamina  $\text{NH}_2\text{Cl}$  dos a tres veces menos desinfectante que la dicloramina  $\text{NHCl}_2$  pero preferible por ser inodora e insípida. El tipo de cloramina formada, así como la velocidad de reacción y eficiencia está regida por el pH, temperatura y relación cloro/amoníaco del agua. La cloraminación posee menor poder oxidante y desinfectante, por ello necesita mayor tiempo de contacto y suele dosificarse en cantidad unas 25 veces mayor que la forma de cloro libre, para obtener el mismo efecto. Generalmente, esta técnica se utiliza post-cloración tras filtración, para conservar un residual estable a través de todo sistema. Suele ir precedido por cloración residual libre.

### 1.3.2. Reacción del cloro con compuestos inorgánicos

En el proceso de cloración del agua se producen una serie de reacciones químicas, cuya complejidad depende de los compuestos que acompañan al agua, especialmente de los nitrogenados orgánicos e inorgánicos.

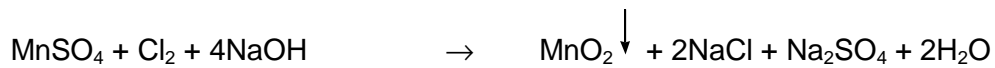
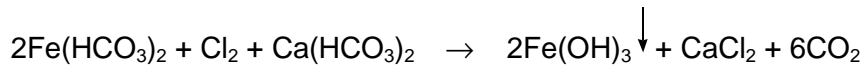
#### Reacción con Nitrógeno

Cuando en el agua está presente nitrógeno procedente de compuestos amoniacales y proteína y se le añade cloro, se forman tres tipos de cloraminas cuyas fórmulas resultan de sustituir uno o más átomos de H por otros tantos de Cl y cuya formación se ve regida por el pH del agua, la temperatura y la relación de cloro/amoníaco (Martí 2003).



### Reacción con Hierro y Manganeseo

Los iones ferroso y manganeso en sus formas divalentes (reducidas) influyen sobre los procesos de cloración, puesto que son solubles en agua, confieren sabor y pueden producir color y turbidez parda rojiza si se oxidan en las tuberías; por ello tienen que ser eliminados. En presencia del cloro se oxidan pasando a Fe (III) y Mn (IV) formando precipitados bajo la forma  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{MnO}_2$  lo que permite la eliminación de estos compuestos antes de introducirlos en la red de distribución.

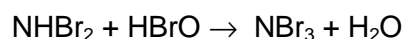
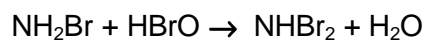
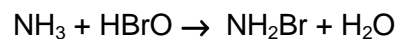


### Reacción con Bromuro

La fuente principal del bromuro es el agua de mar, pero puede estar presente en aguas de origen subterráneo por intrusión marina. Los iones bromuros, son oxidados por el ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) para formar ácido hipobromoso ( $\text{HBrO}$ ), que es un agente muy eficaz de sustitución halógena dando lugar a la formación de subproductos bromados (Amy et al., 1991). El bromo en el agua se hidroliza fácilmente, según la siguiente reacción:



De la misma forma que el  $\text{HClO}$  genera cloraminas, el  $\text{HBrO}$  reacciona con el amonio para la formación de bromaminas, aunque en la práctica son menos estables y se forman más rápidamente.





A diferencia de la reacción cloro-amoniaco, la reacción del bromo con amoniaco en el agua tiene carácter reversible, siendo esta la principal diferencia química que presenta los productos formados en el tratamiento de las aguas. (Bousher et al. 1989).

### **1.3.3. Reacción del Cloro con Compuestos Orgánicos**

Más adelante, en el capítulo de Antecedentes se tratará esto en detalle. Digamos por ahora que las tres principales formas de reacción del cloro con los compuestos orgánicos del agua son:

1. Reacciones de oxidación sobre las funciones reductoras
2. Las reacciones de adición sobre los enlaces insaturados
3. Las reacciones de sustitución electrofílica sobre los sitios nucleofílicos

Estos tres mecanismos generales de acción se producen con una enorme selectividad sobre determinados lugares o grupos funcionales (sitios reductores, nucleofílicos e insaturados) de estas macromoléculas llamadas Sustancias Húmicas Acuáticas, con oxidación y generación de moléculas organocloradas (Doré, 1989).

En las aguas naturales, el hipoclorito actuará específicamente en los anillos aromáticos de las sustancias húmicas presentes en el agua natural, provocando su ruptura y la consecuente formación de compuestos orgánicos clorados y compuestos aromáticos o alifáticos clorados.

#### **1.4. LA OBTENCIÓN DEL CLORO**

Debido a que parte de este trabajo trata sobre la actual preocupación de la presencia de bromato en las disoluciones de hipoclorito, dedicamos este apartado a conocer el proceso de fabricación del cloro.

El cloro se aisló en laboratorio por primera vez en 1774 por el químico Sueco Carl Wilhel Scheele por calentamiento de la salmuera con ácido muriático (clorhídrico) y pirolusita (dióxido de manganeso), pero él mismo no supo qué gran importancia tenía para la ciencia. Fue en el año 1810 que Sir Humphry Davy, pionero en la electroquímica demostró que era un elemento químico y por su coloración amarillo verdosa lo denominó cloro.

Paralelamente, el hipoclorito sódico se obtuvo por primera vez en 1785 en Javel, hoy un barrio de París, por el químico Berthollet que preparó una disolución de este gas en principio en agua y luego en medio alcalino (potasa cáustica). Fue denominada agua de Javel e inicialmente utilizada como blanqueante textil.

El primer proceso electrolítico para la producción de cloro fue patentado en 1851 por Charles Watt en Gran Bretaña. En la actualidad el hipoclorito sódico se produce industrialmente por el proceso de electrolisis de una solución salina de cloruro sódico (NaCl), a menudo llamada "salmuera", a partir de tres tipos de celdas electrolíticas que utilizan distintas tecnologías: Células de mercurio (cátodo de mercurio), células de diafragma (cátodo de acero) e instalaciones con célula de membrana (cátodo de Níquel). El ánodo es de titanio en todas las tecnologías. En la electrólisis del cloruro sódico los aniones cloruro se oxidan en el ánodo para formar gas cloro y las moléculas de agua se oxidan en el cátodo, mientras los aniones oxidrilos y gas hidrógeno generan el hidróxido de sodio. La salmuera se hace pasar previamente por un reactor conteniendo carbonato de sodio y sosa cáustica para precipitar impurezas principalmente calcio, magnesio y sulfatos que se separan en un decantador, para luego pasar a través de una serie de filtros, formados por lechos de arena (ELNOSA, 2003). En el proceso de membranas las especificaciones de la salmuera son más rigurosas, se filtra en un tipo de filtro especial de pre capa. Se utiliza también resinas de intercambio iónico para quitar calcio, magnesio, bario y también aluminio y hierro.

Según datos de Green-Peace (2000), en Europa la tecnología más extendida es la que utiliza células de mercurio, aunque este procedimiento de alto consumo

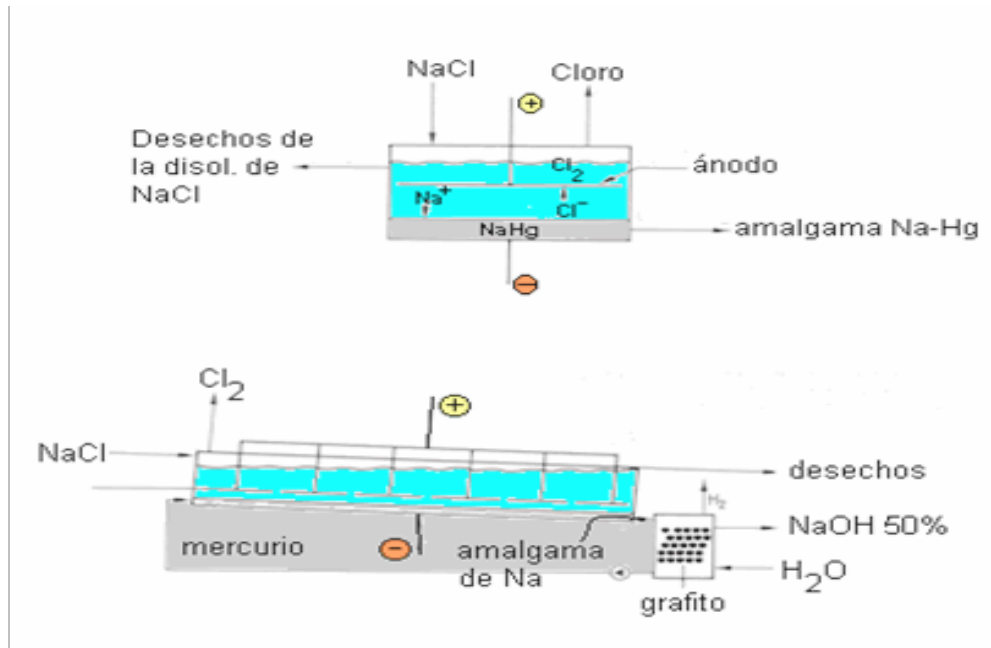
energético ha estado acusado de contribuir en gran cantidad a las emisiones de mercurio. Actualmente existen 76 plantas de cloro-álcali en 20 países de la Unión Europea, que según estimaciones del sector produjeron en el año 2007 aproximadamente 20% de la producción mundial de cloro. En Europa se encuentra más extendida la producción que utilizan celdas de mercurio, representando un 43% de la capacidad de producción, mientras que la producción con tecnología de membranas e instalaciones con celdas de diafragma representan un 39% y 15% respectivamente. En EE.UU un 75% de la producción de cloro utiliza celdas de diafragma, mientras que en Japón las instalaciones con membranas suponen un 90% de la producción.

Varios acuerdos para la prevención de la contaminación y desarrollo tecnológico han logrado un gran avance en la reducción de los vertidos de mercurio en el medio ambiente. En un principio se emitían 135-225 g de mercurio por tonelada de cloro, actualmente las cifras han descendido a 1g/tonelada de cloro, pero aún así se estima que en el año 2005 las empresas de cloro-álcali arrojaron casi una tonelada de mercurio al medio ambiente.

La Directiva, 96/61/CE para la Prevención y Control Integrados de la Contaminación, ha definido como BAT (mejor técnica disponible de producción) la tecnología de membrana. Dicha Directiva determinó el año de 2007 como fecha de comienzo de su aplicación, esperando se realice la reconversión de forma gradual en un límite máximo de terminación en el año 2020. En España, solamente se produce por esta vía un 7% del total de la producción de cloro (García Ara, 2000).

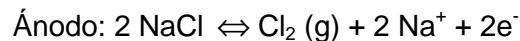
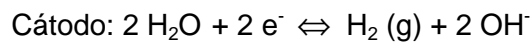
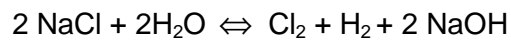
#### **1.4.1. Instalaciones con celdas de mercurio:**

Las instalaciones de célula de mercurio fueron las primeras utilizadas a escala industrial para la producción de cloro. La disolución concentrada de NaCl (salmuera), previamente filtrada, presentando un aspecto de disolución transparente, entra en la cuba o celda electrolítica, constituida por un contenedor de acero, por debajo del cual fluye una capa de mercurio (Hg). El mercurio actúa de cátodo o polo negativo atrayendo los iones positivos ( $\text{Na}^+$ ) que forman con él una amalgama líquida de sodio que durante el proceso se descompone en el agua generando hidróxido de sodio (NaOH) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ), mientras que los iones negativos ( $\text{Cl}^-$ ) se desprenden en el ánodo o polo positivo en este caso de titanio como cloro.



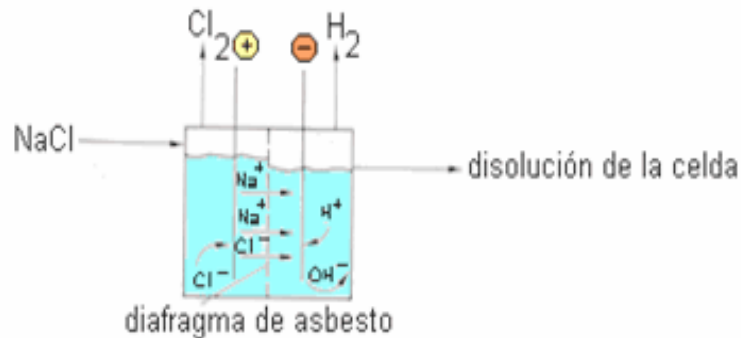
**Figura 4: Proceso con celdas de mercurio**

Estas son las reacciones que se producen sobre la superficie de los electrodos cuando se hace circular una corriente eléctrica continua por una solución salina:



#### 1.4.2. Instalaciones con celdas de Diafragma:

En este tipo de sistema una lámina porosa denominada diafragma, separa verticalmente el compartimento catódico del anódico. Se emplean ánodos de titanio activado (Ti) montados de manera vertical y paralela entre si y cátodos de acero a través del diafragma pasando al compartimento catódico. El cloro se desprende en el ánodo mientras que el hidróxido de sodio e hidrógeno se genera en el cátodo (recubierto por fibras de asbesto). Aunque este método consume alrededor de 20% menos energía, los inconvenientes de dicho proceso es que el hidróxido de sodio obtenido posee un grado de pureza y concentración inferior a la concentración comercial de 50%, además se utilizan el amianto para la fabricación de los diafragmas que también es un contaminante ambiental.



**Figura 5: Proceso con Células de Diafragma**

#### 1.4.3. Instalaciones con celdas de Membrana:

Este proceso surgió en la década de 70 y viene mejorando a lo largo de los años puesto que ha sido necesario mucho trabajo e investigaciones para el desarrollo de membranas consistentes y estables bajo condiciones electrolíticas (alta concentración de sales, presencia oxidantes Cl<sub>2</sub> y ClO<sup>-</sup>, pH elevado). Los procesos que se producen en el cátodo y ánodo son idénticos a los que ocurren en las celdas de diafragma utilizando como separador, una membrana de intercambio iónico fabricado a base de polímeros perfluorosulfónicos que es permeable solo a los cationes (Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>), impidiendo el paso de los aniones (Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>). El hidróxido de sodio obtenido con esta tecnología posee concentración de (32 a 35%), siendo necesario concentrarlo, lo que se hace evaporando el agua y precipitando la sal residual proceso, muy costoso por lo cual se considera una desventaja. El cloro obtenido por celdas de mercurio es algo más puro, si bien la tercera generación de membranas ya supera en pureza de cloro las celdas de mercurio (Matus, 2009).

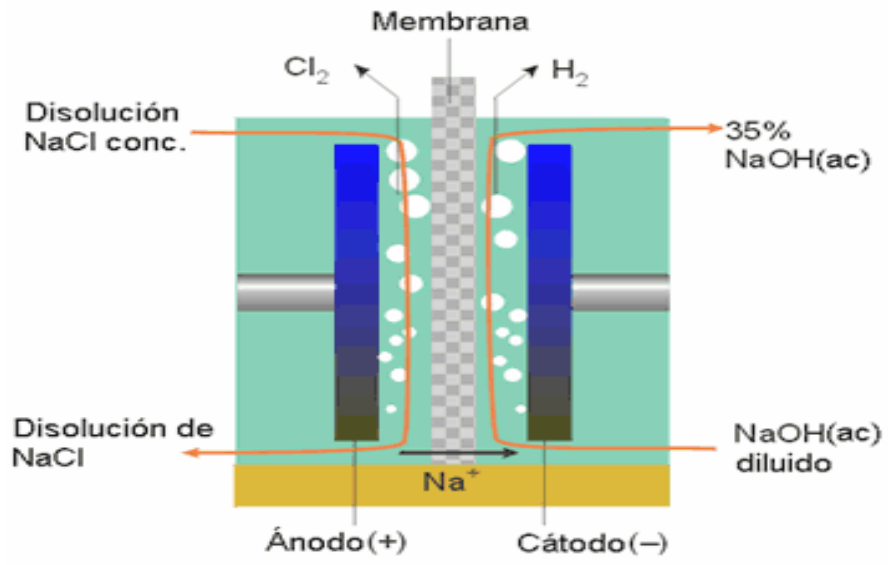


Figura 6: Proceso con celdas de membrana

## **JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**





## 2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

### 2.1. JUSTIFICACIÓN

Los llamados subproductos de cloración de las aguas son la cara menos amable de este hito que en Salud Pública ha supuesto el empleo del cloro como desinfectante. Los inconvenientes de este empleo no son desde luego comparables a sus beneficios, pero para muchos de estos compuestos los estudios epidemiológicos han establecido con desigual certeza un mayor riesgo de cáncer, malformaciones fetales y abortos.

Cuando se hace referencia al término subproductos de cloración, se suele asumir que son los **orgánicos**. Su formación se debe a la reacción de parte de la materia orgánica soluble y natural de las aguas (humina, ácidos húmicos y, sobre todo, fúlvicos) con el cloro. Este material llamado Sustancias Húmicas Acuáticas es, a su vez, la fracción más o menos soluble de un complejo conjunto de sustancias de alto peso molecular resultantes de la lixiviación de la capa orgánica del suelo, y mayoritariamente constituidas por los restos más inertes de la materia vegetal —hojas secas y fracción leñosa. La enorme variabilidad de su origen, dependiente de la flora y suelo de cada lugar, complica aún más el conocimiento de sus estructuras. Más recientemente se han añadido a ellas otros precursores: péptidos, aminoácidos, pigmentos vegetales y metabolitos y material celular de algas. Al ser degradados en el medio acuático con variable lentitud llegan, entretanto, a las plantas de cloración donde producen compuestos haloorgánicos, generalmente clorados, de uno o varios átomos de carbono. Menos frecuente es encontrar el término subproductos de cloración **inorgánicos** para los iones bromato, clorito y clorato, en realidad subproductos de la síntesis o de la degradación de los reactivos de hipoclorito.

La vigente Directiva Europea 98/83/CE “relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano” limitó el contenido en el grupo de los trihalometanos a 150 µg/L de forma transitoria durante 5 años, y a **100 µg/L de forma definitiva** a partir de los 10 años, es decir, a partir de **Enero-2009**. En los países meridionales de la U.E., con temperaturas altas en verano, pero sobre todo con abastecimientos de agua en su mayoría de origen superficial, el cumplimiento de este límite planteaba serias dificultades. Fue el gobierno español el que solicitó estas moratorias de 5 y 10 años para dar tiempo a una adaptación técnica de los sistemas de abastecimiento y tratamiento, que se previó costosa. También limitó el contenido de **bromato a 10 µg/L**,

permitiendo un nivel provisional de 25 µg/L también durante 10 años. Por tanto, desde **Enero-2009** están vigentes estos nuevos valores paramétricos.

De otra parte, la vigente Directiva prevé en su Disposición Adicional Sexta (E.E.C., 1998) la **revisión cada cinco años de los criterios de calidad del agua** a tenor del progreso científico y técnico, cuando sea necesario. A diez años de su publicación, las Direcciones Generales de Medio Ambiente y de Salud Pública de la Comisión Europea comenzaron el trámite de consultas por si procediera una revisión de los parámetros actualmente vigentes (E.C., 2009). Es un proceso complicado que obliga a poner de acuerdo a todas las partes: Estados Miembros, industriales del tratamiento del agua y consumidores. Y todo ello, a la luz de los informes de consultores y de las recomendaciones de organismos internacionales, singularmente las directrices para el agua de consumo de la O.M.S. Este proceso fue bautizado hace ya años en U.S.A. con el nombre de R.I.A. (Regulatory Impact Assessement). Para ello, la C.E. ha encargado **estudios técnicos a varios consultores externos**. Uno de ellos, ocupado de los parámetros fisico-químicos, ha propuesto sendas listas con parámetros para incluir y para excluir. Propone incluir **clorito, clorato**, uranio y **ácidos haloacéticos (HAAs)**. Y eliminar benceno, cianuro, 1,2-dicloroetano, mercurio, sulfato, oxidabilidad y plaguicidas totales.

De otra parte, **EUREAU** (European Union of National Associations of Water Suppliers and Waste Water Services), el representante del sector industrial, ha elaborado un documento que alude a: plaguicidas, **clorito, ácidos haloacéticos (HAAs)**, cianotoxinas, uranio y benceno (éste para eliminar), y **declara rotundamente la validez del actual valor para THMs** (EUREAU, 2008). Sobre **clorito** afirma que si se decide su inclusión, se adopte el valor recomendado por O.M.S. (700 µg/L); para el parámetro **ácidos haloacéticos (HAAs)** afirma que su dificultad analítica es una seria limitación, pero que si se decide poner un límite —U.S.A. y algunos países europeos como Holanda ya lo tienen— se realice basado en un **estudio previo de monitorización** en los abastecimientos y **a la luz de las directrices de la O.M.S.**

Teniendo en cuenta todo lo anterior, en el marco de sucesivos convenios de colaboración con la Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León sobre seguridad de las aguas destinadas a consumo humano, se ha desarrollado el presente estudio con los siguientes objetivos.

## **2.2. OBJETIVOS**

- 1º. Monitorizar los niveles de THMs durante los años 2006, 2007 y 2008 en las aguas potabilizadas a partir de aguas superficiales de Castilla y León, para conocer el grado de cumplimiento del límite provisional de 150 µg/L y el grado de adaptación de las plantas de tratamiento para cumplir con el nuevo límite de 100 µg/L en Enero de 2009.**
- 2º. Explorar los niveles de THMs de las aguas de piscinas públicas climatizadas en Castilla y León, como estudio preliminar para una futura norma europea de piscinas de interior públicas.**
- 3º. Monitorizar los niveles de bromato, clorito y clorato durante los años 2007 y 2008 en las aguas potabilizadas de Castilla y León, para conocer el grado de cumplimiento del límite provisional de 25 µg/L y del nuevo de 10 µg/L vigente a partir de Enero de 2009.**
- 4º. Investigar el origen de los elevados niveles de bromato, clorito y clorato en los reactivos desinfectantes de hipoclorito comercializados.**
- 5º. Elaborar un método de cromatografía iónica con CD/MS, para la determinación simultánea de los subproductos de cloración inorgánicos y los 9 ácidos haloacéticos. Todo ello de forma simultánea a los aniones inorgánicos mayoritarios habitualmente presentes en las aguas.**
- 6º. Explorar los niveles de ácidos haloacéticos en las aguas potabilizadas de las capitales de provincia de Castilla y León.**



## **ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS**



### 3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

#### 3.1. SUBPRODUCTOS DE CLORACIÓN ORGÁNICOS

##### 3.1.1. La Reacción del Cloro con la Materia Orgánica Natural de las Aguas.

La materia orgánica natural del agua es característica de cada ecosistema acuático y su estructura, concentración, composición, y reactividad varía de acuerdo con la naturaleza del agua (lagos, ríos, arroyos, agua subterránea), pero sobre todo con los aportes de materia vegetal y animal en descomposición y con la propia biota que en él habita. Consiste en una mezcla de sustancias orgánicas originadas a partir de la descomposición y metabolismo de células (restos de tejidos animales y vegetales), (Vidal, 1999) y se puede separar en distintas fracciones sustancias: húmicas o fracción hidrofóbica (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y humina) y no húmicas o fracción hidrofílica (carbohidratos, proteínas, péptidos, aminoácidos, ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos y lípidos e hidrocarburos en bajísima concentración) (Thurman, 1985).

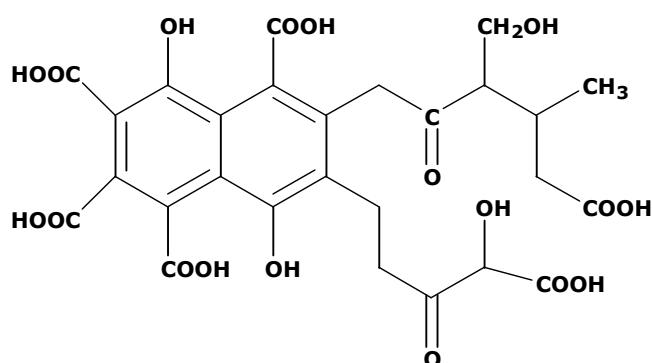
La fracción de la materia orgánica que en el proceso de filtración atraviesa un filtro de 0.45 micras se conoce como carbono orgánico disuelto (D.O.C), mientras que el material retenido compuesto por pequeñas partículas incluyendo organismos unicelulares bacterias, algas y restos de vegetales se conoce como carbono orgánico particulado (P.O.C) (Holmes-Farley, 2004). Estas dos formas de carbono orgánico sumadas se conocen como carbono orgánico total (T.O.C). Generalmente el DOC representa el 90% del carbono orgánico total (T.O.C) en los ecosistemas dulces (Thurman, 1985 y Owen, 1993) y, se clasifica según su origen en D.O.C **alóctono**, procedente de una fuente externa, es decir, de la vegetación de suelos adyacentes, y el D.O.C **autóctono** originado del metabolismo del fitoplancton y zooplancton en el propio sistema acuático (Kroer, 1993).

Se conoce que las sustancias húmicas acuáticas representan la fracción más abundante de la MON del agua, correspondiendo aproximadamente un 90%, y son formadas por una mezcla de distintos compuestos todos ellos de naturaleza macromolecular y carácter ácido. Son biológicamente muy refractarios, es decir, presentan una muy lenta biodegradación y poseen una gran proporción de anillos aromáticos interconectados con cadenas alifáticas (Clapp y Hayes, 1999).

Las primeras investigaciones para la clasificación de la materia orgánica del agua han recurrido a las propiedades de solubilidad en disoluciones ácidas o básicas. Swift (1996) ha definido de forma operacional los productos resultantes de los procesos de humificación, es decir, los **ácidos húmicos, fúlvicos y humina** en términos de solubilidad

e insolubilidad en soluciones acuosas a diferentes valores de pH, diferencias en los pesos moleculares y contenido en grupos funcionales, principalmente oxigenados.

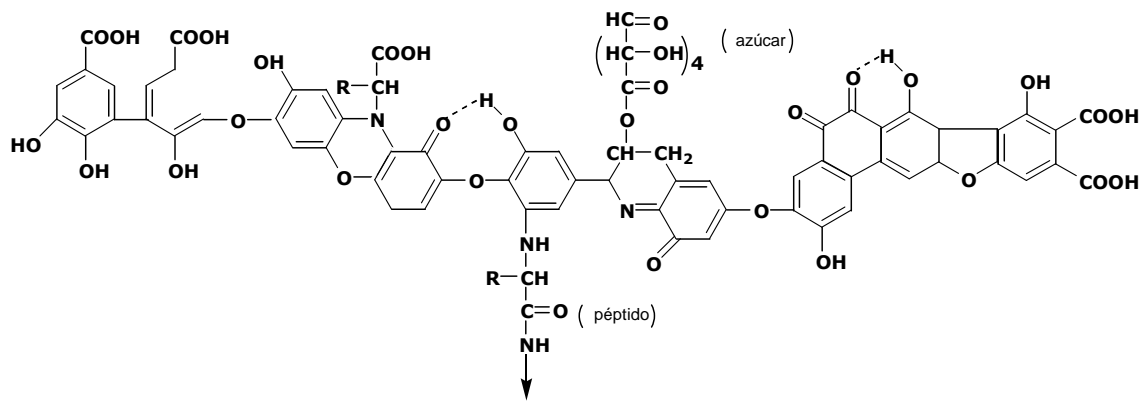
**Los Ácidos Fúlvicos** suelen representar un 60% de las sustancias húmicas, de manera que es el mayor constituyente (Andrews y Huck, 1996). Su composición química no es específica, depende de las características del suelo (vegetación, acidez, humedad) y también influye el método de extracción utilizado. Suelen ser 20-80% del DOC y generalmente son descritos como la fracción de bajo peso molecular entre 500 y 2000Da más refractaria, es decir de más difícil degradación, solubles en medio ácido y básico (Thurman, 1985). Escasamente aromáticos, menos condensados y polimerizados que los ácidos húmicos, tienen mayoría de cadenas alifáticas y grupos funcionales (carboxílicos y fenólicos) (Croué *et al*; 1993).



**Figura 1: Estructura Ácido Fúlvico** (Buffle 1977).

Los **Ácidos Húmicos** son biopolímeros formados de una estructura aromática (fenoles, polifenoles, compuestos poliaromáticos) unida a grupos alifáticos (carbohidratos, aminoácidos, péptidos, proteínas) y suelen constituir un 20% de las sustancias húmicas. Son la fracción de mayor peso molecular, entre 2000 y 5000 Da (Thurman, 1985), debido principalmente a la alta concentración de carbono aromático con relación a la concentración de los grupos carboxilo y carbonilo (Thurman, 1986; Krasner *et al.*, 1996). Son insolubles en medio ácido y soluble en medio básico y están mayormente condensados y polimerizados.





**Figura 2: Estructura de Ácidos Húmicos (Stevenson, 1982).**

La **humina** es insoluble en disoluciones ácidas y básicas. Tiene uniones muy fuertes con los minerales de la arcilla. Cuando se rompen estas uniones la humina es soluble en disoluciones alcalinas.

Aunque los ácidos húmicos sean una fracción minoritaria entre las sustancias húmicas acuáticas, poseen mayor potencial de formación de trihalometanos (THMFP) por su mayor concentración en carbono aromático (Singer, 1999). Sin embargo, los ácidos fúlvicos suelen ser los mayores contribuyentes a la formación de los subproductos de la desinfección, debido a que están presentes en mayor cantidad. Los ácidos húmicos, pues, presentan mayor THMFP que los ácidos fúlvicos y estos a su vez presentan mayor THMFP que el resto de la materia orgánica (ácidos hidrofílicos, moléculas peptídicas, carbohidratos etc.).

De otra parte, las algas unicelulares en condiciones de floración ("algal bloom"), pueden contribuir de manera importante al TOC acuático, tanto por el propio material celular (POC) como por el DOC excretado. Durante la senescencia este DOC excretado puede ser muy abundante. Comparado con los ácidos fúlvicos, y más aún con los húmicos, las moléculas de este DOC autóctono poseen un tamaño pequeño, por lo que son mal eliminadas durante el proceso de coagulación en el tratamiento de potabilización convencional de aguas superficiales (Bolto *et al.*, 2002; Cheng y Chi, 2003).

## Factores que Afectan a la Formación

La información sobre el mecanismo de reacción de la formación de los subproductos de cloración es aún limitada, aunque en general se reconocen cuatro factores que estarían más involucrados en su formación: la relación molar de cloro a precursores, el pH, la temperatura y tiempo de reacción:

1) La formación de THMs y HAAs es fuertemente dependiente de la **concentración de cloro y el tiempo de reacción** (Kavanough *et al.*, 1980); (Peters *et al.*, 1980); (Reckhow y Singer, 1985); (Stevens *et al.*; 1989). Sin embargo, existe cierto desacuerdo respecto a las relaciones cuantitativas entre las concentraciones de cloro y la tasa de producción de THMs.

La mayoría de los investigadores han encontrado una relación lineal entre el consumo de cloro y la producción subproductos, con un orden de reacción mayor o igual a uno (Kavanough *et al.*, 1980). Generalmente, en principio las especies individuales mayoritarias de los THMs y HAAs (cloroformo, TCAA, DCAA) se forman rápidamente y a continuación se mantiene una tasa de formación continua y más lenta (Carlson y Hardy, 1998). A pesar de esto, también es posible que el orden de reacción pueda cambiar durante el curso de la reacción (Kavanough *et al.*, 1980; Lekkas y Nicolaou, 2004).

2) La formación de los subproductos de cloración también aumenta fuertemente con cantidades crecientes de **materia orgánica soluble**, después de una reacción de primer orden. En el agua natural esta material orgánica consiste en sustancias húmicas (Archer y Singer, 2006 a, b).

Aunque los ácidos fulvicos representan más del 90% de las sustancias húmicas en muchas aguas, Lin *et al.* (2000) y Westerhoff *et al.* (2004) revelaron que la contribución relativa de la formación de los THMs por la fracción húmica es mayor que la fracción fulvica ya que éstas reaccionan más rápidamente con el cloro.

3) El aumento de **los valores de pH** provoca un aumento en la formación de trihalometanos (Chang, 2001). Se informa el aumento de 3 veces la velocidad de reacción por unidad de pH. (Kavanough, *et al.*; 1980). A pH más bajos, se encuentra la forma no ionizada del ácido hipocloroso HClO, lo que aumenta su velocidad de reacción con la materia húmica. Sin embargo, los rendimientos de THMs dependen más bien en el último paso de la vía de la reacción de THMs, que es catalizada por bases como con la reacción del haloformo (Westerhoff *et al.*, 2004). Estos resultados también han sido informados por otros autores (Peters *et al.*, 1980; Weber *et al.*, 2005). Según Adin *et al.*, (1991), los grupos funcionales ácidos de la materia húmica no se ionizan, dando lugar a la agregación de las

moléculas debido a fuerza de Van der Waals. Este fenómeno también está asociado con el plegado de las moléculas de humus, dejando menos sitios disponibles para el ataque por el cloro (Trehy y Bieber, 1980), lo que reduce la producción de THMs. En general, altos valores de pH conducen a mayor formación de THMs, obteniéndose valores más elevados a pH 9,4; por el contrario la concentración de HAAs se incrementa a medida que disminuye el pH registrándose concentraciones más altas a pH 5 (Pourmoghaddas y Stevens, 1995). También llegaron a las mismas conclusiones Krasner (1989), Nieminski *et al.* (1993), García-Villanova *et al.*, (1997 a, b), Chang (2001) y Liang y Singer (2003) al estudiar el efecto del pH sobre la formación de los subproductos de cloración, en laboratorio o en plantas potabilizadoras.

4) En los estudios del efecto de la temperatura sobre la formación de THMs, se encontró una dependencia de tipo Arrhenius entre la constante de velocidad y la temperatura (Kohei *et al.*, 1983); (Peters *et al.*, 1980); Kavanough *et al.*, 1980). En consecuencia, una mayor tasa de formación de THM se debe esperar a altas temperaturas del agua, aunque, por otro lado, se debe tener en cuenta la volatilidad de estos compuestos para su remoción parcial en los sistemas abiertos. García-Villanova *et al.*, (1997) describe que a partir de 18.97°C la producción de THMs medidos en la planta de tratamiento se invierte, probablemente por la volatilización de estos compuestos y señala que a temperatura relativamente altas en la red de distribución (20°C), la simple aireación del agua después de la cloración es capaz de reducir la concentración de trihalometanos y otras especies organocloradas volátiles.

De hecho, son muchos los estudios que describen el aumento de la concentración de THMs y HAAs con el aumento de temperatura y una cierta correlación entre los contenidos de ambos. En efecto un aumento de las concentraciones a partir de primavera, para alcanzar valores más altos hacia final del verano. Sin embargo, García-Villanova *et al.*, (2010), describe un notorio cambio en este perfil con la temperatura. A partir de la observación de valores mas altos de THMs y HAAs en verano se hizo un análisis de regresión lineal para la diferencia (THM – HAAs) versus temperatura. A temperaturas por encima de 11.12°C las concentraciones de THMs tienden a ser mas altas que de HAAs y viceversa. Los resultados sugieren que a temperaturas más altas pueden ocurrir descomposición de HAAs a THMs por actividad química o microbiológica, una de las razones que justifican la mayor concentración de los THMs en el agua.

Un quinto factor involucrado en el proceso sería la concentración de bromuro, que afecta tanto a la velocidad de formación y el rendimiento de los subproductos. Durante la cloración, el bromuro se oxida a bromo que a su vez reacciona con mayor facilidad que el

cloro con precursores orgánicos para formar principalmente especies bromadas (Pourmoghaddas *et al.*, 1993; Xie, 2004).

### 3.1.2. Presencia en las Aguas de Consumo Humano

Los THMs son compuestos constituidos por un átomo de carbono unido a elementos halógenos, presentando la fórmula  $CHX_3$ , donde X puede ser cloro, bromo, fluor, o yodo. De los cuatro trihalometanos comúnmente detectados (cloroformo, bromodichlorometano, bromoformo y dibromoclorometano), el más corriente en agua potable suele ser el cloroformo ( $CHCl_3$ ), seguido por el  $CHBr_2Cl$  y el  $CHBrCl_2$ . El bromoformo  $CHBr_3$  suele encontrarse en aguas ricas en bromuro de origen natural, por vertidos industriales, o que utilicen el bromo como oxidante. Entre los HAAs el tricloroacético y dicloroacético son respectivamente las especies encontradas en mayores concentraciones.

La primera Directiva sobre agua potable de la Unión Europea, aprobada en 1980, no hizo una mención específica de subproductos de la desinfección, pero unos años más tarde seis Estados miembros de la U.E. habían establecido límites de trihalometanos totales (TTHMs) en su reglamentación nacional, con valores de 10  $\mu\text{g/L}$  en Alemania a 100  $\mu\text{g/L}$  en el Reino Unido e Irlanda. La revisión general de esta Directiva tomó años de negociación por las partes interesadas y, finalmente, se acordó para toda la U.E. un límite legal de 100  $\mu\text{g/L}$  para la suma de los cuatro THMs (CCE, 1998). Varias notas se agregaron a este límite, permitiendo un retraso en su aplicación hasta enero de 2009. Mientras tanto, un valor provisional de 150  $\mu\text{g/L}$  se aplicaría a partir de enero de 2004. A la luz de un informe realizado tres años antes por el Joint Research Center (1997) sobre la exposición de la población Europea a la presencia de THMs, el gobierno español solicitó un período de 10 años. Ningún otro país lo hizo, pero el representante español argumentó la necesidad de introducir importantes cambios operativos en las prácticas de tratamiento de muchos sistemas de distribución.

La recopilación de informes y datos sobre los subproductos de desinfección de todo el mundo, es una tarea bastante difícil, no sólo por su variabilidad en función del sistema acuático, sino por la variabilidad en su formación según la época del año e incluso de un día a otro y por su evolución desde la fuente al grifo de agua. Sin embargo, las publicaciones existentes se basan en estudios regionales o incluso nacionales de vigilancia.

Empezando fuera de la UE, una encuesta de 35 abastecimientos en U.S.A. realizada a principios de 1989, registraron niveles bajos de subproductos con valores medios para los THMs de 44 y 30  $\mu\text{g/L}$ , en verano e invierno, respectivamente, y aproximadamente la mitad de los HAAs (Krasner *et al.*, 1989). Valores más bajos se

registraron unos años más tarde (Nieminski *et al.*, 1993) en un estudio similar de 35 empresas de servicios públicos de Utah, U.S.A.

Una monitorización en más de 100 plantas de tratamiento de agua en U.S.A. para evaluar la viabilidad de los dos nuevos límites de 80 µg/L y 60 µg/L para los THMs y HAAs concluyó que en aquel momento el 20% y 16%, respectivamente, incumplían con ellos (Arora *et al.*, 1997). Sin duda, el estudio más completo en U.S.A. fue la información recogida por McGuire *et al.*, (2002) en 500 grandes plantas potabilizadoras, con niveles medios en la red de distribución de 39 µg/L para los THMs, y un percentil-90 de 78 µg/L, siendo el cloroformo con diferencia el más frecuente (media de 23 µg/L). En este estudio se informó concentraciones de 23 a 47.5 mg/L para los HAA5 en los sistemas evaluados.

Más recientemente, un ambicioso estudio de 50 subproductos de desinfección en el agua de fuentes superficiales recogidas en una selección de 12 plantas de tratamiento de agua en U.S.A registró un valor promedio de 31 µg/L para los cuatro THMs regulados y de 34 µg/L para los nueve HAAs (Krasner *et al.* 2006). También se registraron valores bajos en las aguas superficiales tratadas de Canadá, (Rodríguez *et al.* 2001 y 2004) por debajo de 60 µg/L para los THMs y HAAs en los efluentes de agua de tres grandes plantas potabilizadoras, pero 1.5 a 2 veces más altas al final del sistema de distribución. Niveles mucho más bajos (un máximo de 36 µg/L) se encontraron a la salida de 35 grandes plantas potabilizadoras de Corea, procedentes de aguas superficiales (Lee *et al.*, 2001).

En el otro extremo, niveles elevados se han descrito en otros estudios. Una monitorización de los efluentes y sistema de distribución de 53 grandes plantas potabilizadoras de Canadá reveló que la mayoría de ellos mantiene los valores por debajo de 50 µg/L durante todo el año, pero algunos mostraron con frecuencia valores por encima de 100 µg/L (hasta 340 µg/L se registraron) durante el verano, excepto cuando se aplicó cloraminación (Williams *et al.*, 1997) Otro control más completo en los puntos medios y finales de distribución en más de 1.200 sistemas de agua de Canadá. Water Quality Issues Sub-Group, (2003) mostró un promedio total de 66 µg/L para los THMs, pero algunos sistemas tenían valores promedio de 400 µg/L, con valores máximos de 800 µg/L, resultando que un 3.4% de la población se expone con frecuencia a niveles medios de THMs superiores a 100 µg/L.

Por último, se realizó una monitorización del sistema de distribución de agua de Estambul durante 3 años, durante los tres meses más cálidos, donde se encontró valores promedio de 94 µg/L de THMs (Toroz y Uyak, 2005).

En términos generales, los niveles registrados en la UE, han sido más bajos. En los Países Bajos, con una regulación muy estricta para subproductos de desinfección, sólo el

20% de su población es abastecida con agua clorada y/o agua ozonizada, y los niveles de THMs son generalmente inferiores a 20 µg/L (Van Dijk-Looijard y Van Genderen, 2000). En Alemania, una encuesta entre 23 empresas de servicios públicos de tratamiento de aguas de diversas fuentes (subterráneas, superficiales y de mar), concluyó que el 90% de los sistemas de distribución mostraron niveles por debajo de 25 µg/L, y el 50% por debajo de 12,5 µg/L (Müller, 1998). Dos estudios de varios años en la década de 1990 en los Midlands y norte de Inglaterra informaron niveles medios de 46 µg/L y una zona con frecuente valor de 140 µg/L, que descendió a menos de 90 µg/L en los últimos años debido a las mejoras en tratamientos (Keegan *et al.*, 2001).

Estudios plurianuales llevados a cabo en Grecia también registraron niveles bajos en hasta 15 ciudades, con excepción de la ciudad de Atenas, abastecida por agua superficial, con valores a veces de 100 µg/L (Kampioti y Stephanou, 2002). Una monitorización en 35 suministros de agua en Finlandia mostró que, como suele ocurrir en todo el mundo, también allí los valores más altos procedían de las aguas superficiales, pero sorprendentemente los valores promedio de HAAs (108 µg/L) fueron más altos que los de THMs (26 µg/L) (Nissinen *et al.*, 2002).

Por último, hace unos diez años, se realizaron dos estudios globales de la magnitud de exposición de la población europea en los 15 países que constituían anteriormente la U.E. A pesar de lo incompleto de los datos suministrados Joint Research Centre, (1997); Palacios *et al.*, (2000), se extrajeron las siguientes conclusiones: Los THMs fueron con mucho, los más abundantes, seguidos por HAAs y el resto de subproductos de desinfección; una clara tendencia a la disminución se pudo observar para la mayoría de los países, pero no para todos en ese momento; y, por último, existe una relación directa entre población abastecida de agua superficial y concentración de THMs.

En cuanto a España, el caso más documentado es el de la ciudad de Barcelona, con un suministro a 3.5 millones de habitantes. Entre los años 1978-82 son muy variados los niveles de THMs: se encuentran en agua a la salida de la planta niveles entre 20 a 715 µg/L y en el grifo del consumidor de 22 a 336 µg/L, debido al alto contenido en T.O.C y los vertidos de bromuro provenientes de una mina de sal aguas arriba en el río Llobregat (Ventura y Rivera, 1985). Valores altos se seguían registrando en 1995 (más de 200 µg/L), pero con los años poco a poco fueron disminuyendo a unos 80 µg/L (Armenter Ferrando y Fernández de Mesa, 2003). Otros autores han descrito más recientemente valores promedio de 75 µg/L (41 a 122 µg/L) (Platikanov *et al.*, 2007).

En el otro extremo, el agua de Madrid tiene la fuente de mejor calidad (con muy bajo T.O.C) y, además de esto, el ser pionera en la cloraminación hace unos cuarenta años, ha

permitido mantener los niveles por debajo de 40 µg/L, según lo registrado entre 1996 a 2002 (Quirós, 2004). Por último, un estudio de diferentes fuentes de agua de cuatro provincias, Villanueva et al., (2003) describieron valores promedio de THMs en el agua potable en las provincias de Barcelona (86 µg/L) y Alicante (63 µg/L) en contra de los de Asturias (22 µg/L) y Tenerife (8 µg/L), mientras que los HAAs fueron generalmente la mitad. En este estudio, el análisis de regresión lineal multivariante demostró que el contenido en THMs puede predecir los niveles de HAAs.

En Castilla y León desde el año 1999 se viene realizando una monitorización de los principales subproductos de la desinfección de las aguas y los posibles factores que afectan a su formación. En esta comunidad, como en general en toda España, el 80% de la población es abastecida de agua superficial, que generalmente tiene un alto contenido de materia orgánica a veces muy reactiva. Igualmente, las altas temperaturas en el verano, ocasionan un aumento de la cinética de reacción del cloro con la materia orgánica. Los resultados del estudio 15 plantas de tratamiento de aguas revelan una media de T.O.C de 4.26 mg/L en el agua bruta, con una eficacia de remoción durante la potabilización enormemente variable (media del 30% del T.O.C). Los estudios de 1999 y 2002 mostraron una media de 75 y 163 µg/L THMs, respectivamente, que en los años 2006 y 2007 evolucionaron a los más moderados valores de 31 y 47 µg/L. El análisis de regresión, tomando en cuenta temperatura, dosis de cloro y T.O.C muestran una correlación lineal entre ciertos THMS y HAAs (García-Villanova *et al.*, 2010).

El estudio incluyó en el primer año los HAAs, debido a que ya había una tendencia en los requerimientos reglamentarios para estos compuestos. Los valores de HAAs, medidos a la salida de la planta, obtuvieron medias por debajo de 30 µg/L en las ciudades de Burgos, León y Palencia. Los valores medios en Soria, Segovia y Zamora fueron por encima de 40 µg/L mientras que los valores más altos fueron obtenidos en Valladolid, Ávila y Salamanca 113,102, 66 µg/L respectivamente.

### 3.1.3. Toxicología y Epidemiología

Desde el año 1974 cuando se describe la presencia de THMs en agua potable, se inician a la vez estudios epidemiológicos que evalúan el riesgo del cáncer asociado a la presencia de estos subproductos de la desinfección. En la década de 80 algunos informes epidemiológicos (Noot *et al*, 1989; Cantor *et al*, 1987), apuntaron el aumento del riesgo de padecer de cáncer por el consumo de agua desinfectada con cloro, advirtiendo la necesidad de profundizar en el tema y continuar investigando para aclarar las dudas existentes sobre la naturaleza y toxicidad de estos compuestos y sobre todo de los riesgos potenciales de cada proceso de tratamiento.

Al igual que para otras sustancias, los estudios toxicológicos de los subproductos de la desinfección del agua evalúan los efectos de diferentes dosis de la sustancia ensayada sobre animales de laboratorio. Usualmente se realizan ensayos de mutagenicidad (por la estrecha correlación entre carcinogenicidad y mutagenicidad), estudios de carcinogenicidad (a largo plazo en animales) y estudios epidemiológicos en humanos.

Los estudios epidemiológicos evalúan el riesgo asociado a la exposición a partir de observaciones en humanos. En este caso, el objetivo es averiguar posibles correlaciones estadísticas entre la aparición o incidencia de determinada enfermedad y la supuesta exposición a una sustancia química, considerando las características de su entorno.

Es útil recordar que el tiempo de exposición y la aparición de los efectos adversos de toxicidad se pueden diferenciar de la siguiente manera:

**Toxicidad Aguda:** cuando los efectos aparecen de forma inmediata o en las siguientes horas.

**Toxicidad Subaguda o a corto plazo:** cuando los efectos aparecen en 28 días

**Toxicidad Subcrónica:** cuando los efectos se producen cerca de los 90 días

**Toxicidad Crónica o a largo plazo:** cuando la exposición es continuada y las manifestaciones se presentan paulatinamente en los tejidos hacia 2 años o 2/3 de la vida del animal. En los estudios de toxicidad crónica normalmente se administra una dosis en cantidades muy superiores a las encontradas normalmente.



## Cloroformo

La exposición a los subproductos de cloración depende de varios factores. Se asume que la mayoría de los trihalometanos que se forman en el agua se transfieren finalmente a la atmósfera debido a su volatilidad. Por ejemplo, para el cloroformo se está expuesto a concentraciones mayores durante una ducha que mediante el agua de consumo clorada. Basándose en las estimaciones de exposición media de diferentes fuentes, para la población general la exposición al cloroformo se da principalmente desde los alimentos, agua de consumo y aire de interiores en cantidades aproximadamente equivalentes.

La IARC ha clasificado al cloroformo en el Grupo 2B (posiblemente cancerígeno para humanos) basándose en las evidencias limitadas en humanos pero más que suficientes en animales de experimentación. Según las evidencias disponibles sobre genotoxicidad el cloroformo está considerado como negativo. Las evidencias disponibles para tumores de hígado en ratones se pueden considerar consistentes con mecanismo umbral de inducción. Sin embargo, aunque es admisible que los tumores de riñón en ratas puedan ser asociados con un mecanismo umbral, hay algunas limitaciones en cuanto al número de datos disponibles. Los efectos tóxicos del cloroformo que más universalmente han sido observados son daños en la región centrolobular del hígado. La importancia de los efectos por dosis administrada depende de la especie, vía y método por el cual el cloroformo es administrado. Según Templin *et al.* (1996) y Hard *et al.* (2000), la citotoxicidad del cloroformo está relacionada con el porcentaje de su oxidación a intermedios reactivos principalmente fosfógeno y ácido clorhídrico. El peso de pruebas para este mecanismo de acción es más fuerte para tumores hepáticos y renales en ratones y más limitado para tumores renales en ratas (Environmental Canadá and Health Canadá, 2001).

La ingesta diaria admisible es 15 µg/Kg de peso, basado en un nivel inferior de confianza del 95% para una aparición de 5% de quistes hepáticos observado en perros sabuesos que ingerían cloroformo en pasta de dientes durante 7.5 años, incorporando un factor de incertidumbre de 25. El valor guía individual para el cloroformo es 300 µg/L, basado en una asignación al agua de 75% de ingesta diaria admisible y consumo 2L por día de agua, para un adulto de 60 Kg.

## Bromoformo

En un bioensayo del NPT, el bromoformo inducía un pequeño aumento en tumores relativamente raros del intestino grueso en ratas de ambos sexos pero no en ratones. Los datos de gran variedad de ensayos referentes a la genotoxicidad del bromoformo son

confusos. Aunque el bromoformo fue con diferencia el más mutágeno de los THMs, en el sistema de evaluación basado en la glutatión-S- transferasa, debido a su actividad lipofílica, se asume que la administración en aceite de maíz puede haber influido sobre su biodisponibilidad. La IARC ha clasificado al bromoformo en el Grupo 3 (no clasificable como cancerígeno para los humanos).

Se calcula una ingesta admisible de 17 µg/Kg de peso, basado en la ausencia de lesiones histopatológicas en el hígado en estudio realizado en ratas durante 90 días, usando un factor de incertidumbre de 1000(100 para variaciones Inter- intra especie y 10 por posible carcinogenicidad y corto periodo de exposición). El valor guía individual para el bromoformo es de 100 µg/L basado en una asignación al agua de bebida de 20% de ingesta diaria admisible y consumo diario de 2L para un adulto con 60 Kg.

### **Dibromoclorometano**

En un bioensayo del NTP, el dibromoclorometano indujo tumores hepáticos en ratones hembras y posiblemente también en machos pero no en ratas. La genotoxicidad del dibromoclorometano ha sido estudiada en algunos ensayos, pero los datos obtenidos no son concluyentes. De manera que sugieren que no hay suficientes pruebas sobre los riesgos carcinogénicos para el dibromoclorometano y lo clasifican no cancerígeno en humanos (Grupo 3, IARC).

La ingesta diaria admisible es 21.4 µg/Kg de peso, basado en la ausencia de lesiones histopatológicas en el hígado en un estudio bien realizado y documentado de 90 días de duración en ratas, usando un factor de incertidumbre de 1000 (100 para variaciones inter- intra- especie y 10 por posible carcinogenicidad y corto periodo de exposición); no se ha aplicado un factor de incertidumbre adicional para la carcinogenicidad debido a que se cuestionó el uso de aceite de maíz como vehículo y a evidencias no concluyentes de genotoxicidad. El valor guía individual para el Dibromoclorometano es de 100 µg/L, basado en una asignación al agua de bebida de 20% de ingesta diaria admisible y consumo diario de 2L para un adulto con 60 Kg.

### **Bromodichlorometano**

La IARC ha clasificado al bromodichlorometano en el Grupo 2A (probablemente cancerígeno para los humanos). El bromodichlorometano proporcionaba resultados tanto positivos como negativos en algunos estudios *in vitro* e *in vivo* sobre su genotoxicidad. En un bioensayo de dos años realizado por NTP, el bromodichlorometano a dosis de 50 y 100 mg/Kg de peso corporal al día, indujo adenomas renales y adenocarcinomas en ratas de

ambos sexos y en ratones macho, tumores raros en el intestino grueso (polipo adenomatoso y adenocarcinomas) en ambos sexos de rata y adenomas hepatocelulares y adenocarcinomas en ratones hembra. También se han descrito efectos sobre la capacidad de reproducción (aumento de abortos etc).

En la mayoría de los estudios los principales efectos de la exposición prolongada al bromodichlorometano en ratas y ratones fueron tumores en el hígado y riñón e intestino grueso, adenomas en células tubulares de riñón, aunque no existe una correlación clara entre toxicidad y carcinogenicidad como lo existe con el estudio del cloroformo (Backer *et al.*, 2000, Lilly *et al.*, 1997).

Mediante la aplicación de un modelo de linearización multietapa se observó un aumento de la incidencia de tumores de riñón en ratones macho en un ensayo del NTP. Debido a estos tumores el valor asignado es el más restrictivo (este valor se encuentra respaldado por un reciente estudio de alimentación en ratas, que no esta disponible para evaluación completa). El valor guía en agua es de 60 µg/L basado en una asignación al agua de bebida de 20% de ingesta diaria admisible y consumo diario de 2L para un adulto con 60 Kg.

En cuanto a toxicidad de los HAAs, los datos existentes son limitados, siendo los datos más extensos para los ácidos dicloroacéticos y tricloroacético, con 15 y 20 informes respectivamente (Richardson *et al*, 2007). La literatura consultada, solo hace referencia a 6 de ellos, conforme descritos abajo.

### **Ácido Monocloroacético (MCA)**

En bioensayos de administración por sonda de dosis 0.50 y 100 mg/Kg de peso al día en ratones y 0.15 y 30 mg/Kg de peso en ratas durante dos años no se observaron indicios de carcinogenicidad para ácido monocloroacético (NTP, 1992; DeAngelo, 1996). Los resultados de unos pocos ensayos de mutagenicidad del ácido monocloroacético han sido diversos y no se ha observado clastogenia en los estudios de genotoxicidad. La IARC no ha clasificado el ácido monocloroacético con respecto a su capacidad cancerígena.

La IDA 3.5 µg/Kg de peso corporal, basada en una NOAEL de 3.5 mg/Kg de peso corporal al día según un estudio en ratas macho de exposición en agua de bebida, durante dos años. Se observó un aumento del peso absoluto y relativo del bazo en ratas macho expuestas al ácido monocloroacético. Se aplicó un factor de incertidumbre de 1000 (100 para la variación inter e intraespecífica, y 10 por el uso de una LOAEL mínima en lugar de una NOAEL y por las deficiencias de la base de datos, incluida la ausencia de un estudio multigeneracional de toxicidad para la función reproductora). El valor guía es de 20 µg/L

20% de la ingesta diaria tolerable, para un consumo de 2L/día en un adulto de 60 Kg (OMS, 2003; IPCS, 2000).

### **Ácido Dicloroacético (DCA)**

La IARC clasifica el DCA dentro del Grupo 2B (posiblemente cancerígeno para seres humanos), basándose en datos insuficientes sobre su capacidad cancerígena para el ser humano y en pruebas suficientes de tal capacidad en animales de experimentación. Esta clasificación se basó principalmente en la observación de tumores hepáticos en ratas y ratones, tras la administración en agua potable. Los datos sobre la genotoxicidad del DCAA no son concluyentes, especialmente a dosis bajas, basados en pruebas negativas y otras positivas. Tras la exposición al DCA se observa precipitación de glucógeno, proliferación de los peroxisomas, cambios en las vías de transducción de señales e hipometilación del ADN, por lo que se ha sugerido la hipótesis de que estos factores intervengan en su capacidad cancerígena. No obstante, el modo de actividad cancerígena no está totalmente establecido, especialmente con los niveles bajos de exposición a los que previsiblemente están expuestas las personas por ingestión de agua de consumo clorada. Datos recientes sugieren varios mecanismos que intervendrían la formación de tumores, una vez que se evidenció que los focos tumorales hepáticos de los ratones tratados presentaban tres tipos distintos de características celulares.

El valor de referencia provisional para el DCA es de 0.05 mg/L o 50 µg/L calculado a partir de los datos de prevalencia de tumores (adenomas y carcinomas) en ratón macho B6C3F1 y ratas hembra expuestas a dosis de 0, 8, 84, 168, 315, 429 mg/Kg de peso corporal al día y 0, 4, 40, 139 mg/Kg respectivamente durante dos años (Kurokava *et al*, 1984; Bull *et al*, 1990; DeAngelo, 1996).

La concentración asociada a un valor máximo del riesgo adicional vitalicio de cáncer de  $10^{-5}$  es de 40 µg/l. No obstante, debido a las dificultades en mantener las concentraciones de DCA en el agua potable por debajo 40 µg/l, se mantiene el valor de referencia provisional de 50 µg/l. (OMS, 2005).

### **Ácido Tricloroacético (TCA)**

Se ha demostrado que el ácido tricloroacético induce tumores hepáticos en ratones. En ensayos *in vitro* de mutaciones y alteraciones cromosómicas han generado resultados mixtos, mientras que en estudios *in vivo* (daño en ADN de células de mamíferos) se observó que provoca alteraciones cromosómicas. Las pruebas indican que el ácido tricloroacético no es un cancerígeno genotóxico, por lo cual la IARC lo clasifica en el Grupo

3 (no clasificable con respecto a su capacidad cancerígena para los seres humanos). Sin embargo, la USEPA lo considera posiblemente carcinógeno, pero con base en pruebas limitadas.

La IDT 32.5 µg/Kg de peso corporal, basado en un NOAEL de 32.5 mg/Kg de peso corporal al día fundado en un estudio en ratas expuestas a través del agua de bebida, durante dos años el que no se observó evidencia de carcinogenicidad, pero se detectó disminución del peso corporal, aumento de la actividad sérica de las enzimas hepáticas y alteraciones histopatológicas. Se observa alteraciones hepatocelulares también en ratones (Bull *et al.*, 1990; Chang *et al.*, 1992).

Para el cálculo de la IDT se incorporó un factor de incertidumbre de 1000 (100 para la variación inter e intraespecífica y 10 por las deficiencias de la base de datos, como la ausencia de un estudio multigeneracional de toxicidad para la función reproductora, la falta de un estudio de embriotoxicidad en una segunda especie y la falta de datos histopatológicos completos en una segunda especie).

El valor guía para el ácido tricloroacético es de 200 µg/L, asignando un 20% de la ingesta al agua, para un consumo de 2L/día en un adulto de 60 Kg (OMS, 2003).

### Ácidos Bromoacéticos

La base de datos sobre los ácidos **monobromoacético (MBA)**, **dibromoacético (DBA)** y **bromocloroacético (BCA)** (estudios sistemáticos de toxicidad subcrónica o crónica, adecuados estudios toxicocinéticos, de carcinogenicidad, estudio multigeneracional de toxicidad para la función reproductora) se consideran insuficientes para establecer valores de referencia para esas sustancias.

Hay escasos datos de toxicidad por vía oral para el BCAA y según Richardson *et al* (2007), no existen estudios de carcinogenicidad. Los datos de mutagenicidad y genotoxicidad existentes para los ácidos MBA y DBA en general proporcionan respuestas positivas débiles. Aún así los escasos datos existentes indican que son genotóxico puesto que fueron mutagénicos *in vitro* en ensayos con bacteria e indujo daños en el DNA de células de mamífero (Cemeli *et al.*, 2006; Plewa *et al.*, 2004 y Kargalioglu., 2002). La evidencia investigativa apuntan que los efectos tumorígeno de estos dos compuestos, pueden ser por modificación de la división celular y muerte celular. El estrés oxidativo puede ser también una característica de los análogos bromados en esta clase de compuestos.

En cuanto a los ensayos de toxicidad del ácido dibromoacético, indujo tumor hepático y pulmonar en ratones macho a dosis de 4 mg/Kg de peso corpóreo y además

produjo mesoteliomas en la cavidad abdominal de ratas y leucemia. (IARC, 2004; Melnick *et al.*, 2007).

Dos estudios evaluaron la mutagenicidad de 6 HAAs, en salmonela (Kargalioglu *et al.*, 2002 y Giller, 1997). A pesar de que los resultados discreparon en términos de la potencia citotóxica y mutagénica de los compuestos, ambos coincidieron que los ácidos acéticos brominados son más tóxicos que sus análogos clorados. De igual manera los ácidos haloacéticos bromados fueron más genotóxicos y mutágenos en ensayos basados en daño en el DNA células de hámster chino (Plewa *et al.*, 2002).

### **Estudios Epidemiológicos**

El cáncer de vejiga es uno de los tumores más uniformemente asociados a la exposición de a subproductos de cloración. En un estudio de casos/controles donde se evaluaron cuantitativamente la exposición individual durante toda la vida a distintos niveles de THMs, King *et al.* (1996) y Cantor *et al.* (1998) describen una respuesta directamente dependiente entre el tiempo de exposición y concentración de subproductos de cloración con el aumento en la incidencia de cáncer de vejiga al aumentar la concentración de exposición a THMs, indicando una clara relación dosis-respuesta.

Dos estudios, USEPA (1998) en Estados Unidos, Malcolm *et al.* (1999), en Nueva Zelanda, estiman que un 2 a 17% y un 25% respectivamente de los cánceres de vejiga se pueden atribuir a la exposición a THMs.

En España Villanueva *et al.* (2001), evalúan los niveles de THMs en 4 áreas (Asturia, Alicante, Barcelona y Tenerife) para calcular el riesgo de cáncer de vejiga atribuible a los mismos. La exposición se estimó a partir de los niveles de THMs obtenidos por cromatografía de gases en los meses de septiembre a diciembre de 1999 y la proporción de personas que consumen habitualmente agua del grifo en esas áreas. Los resultados indicaron un riesgo entre 0 - 28.9% dependiendo de la concentración de THMs presentes en el agua de abastecimiento público.

Estudios epidemiológicos disponibles han demostrado que los cánceres de colon y recto son los segundos más asociados a la exposición a subproductos de cloración. (IARC, 2004), aunque los resultados no alcanzan ser estadísticamente concluyentes. La dificultad en establecerse con claridad esta relación de causa/efecto se explica por la complejidad de la mezcla de agua, puesto que además de los DBPs el agua puede contener otros carcinógenos potenciales. De otra parte, existe una falta de correlación entre el sitio del tumor generado por los DBPs individuales en estudios en animales.

En estudios que evaluaron la exposición media de THM durante toda la vida, Hildesheim *et al.* (1998), describió asociación positiva para el cáncer de colón y recto, pero no significativa para el cáncer de colón. Sin embargo, Marret y King (1995), en su estudio, no encontraron asociación entre cáncer colorectal y exposición, obteniendo una odds ratio no significativa.

Un estudio realizado por King *et al.* (2000), en Canadá, analizó la relación entre la exposición a subproductos de cloración y el riesgo de padecer cáncer de colon y recto, en hombres y mujeres. Los resultados describen un riesgo de cáncer de colon en hombres, asociado a exposición acumulada a THMs y para una exposición de más de 35 años, pero no en mujeres. Respecto al cáncer de recto no se observó asociación ni en hombres ni en mujeres. Bayzidur *et al.*, (2010) tampoco encuentra una asociación positivas entre cáncer del colon rectal y subproductos de cloración en aguas potabilizadas. Sobre investigaciones realizadas en otros tipos de cáncer, los resultados son pocos concluyentes, todavía se han revelado algunas asociaciones positivas.

Los estudios que evaluaban la asociación entre exposición al agua clorada y cáncer de **páncreas** obtuvieron resultados contradictorios. Igualmente no se han obtenido resultados claros entre exposición y efecto para los estudios de **cáncer de pulmón y esófago** (Gottlieb, 1982; Young, 1981).

Do *et al.*, (2005) estudian 480 casos de cáncer pancreático y no encuentran asociación positiva entre este tipo de cáncer y exposición a los subproductos de la desinfección. Sin embargo, describen un aumento significativo del riesgo asociado en personas fumadoras.

Young *et al* (1981) estudian los subproductos de la desinfección como factor de riesgo para el **cáncer de cerebro** en mujeres y describen una asociación positiva y estadísticamente. En el mismo año otro estudio obtiene resultado contradictorio (Gottlieb *et al* 1981). Cantor (1999) describe una relación dosis- respuesta positiva entre hombres con cáncer cerebral y tiempo de consumo de agua tratada con cloro, especialmente en aquellos que consumían agua del grifo. Sin embargo los resultados en mujeres obtuvieron asociación negativa.

La investigación epidemiológica sobre **efectos reproductivos adversos** de madres expuestas a los subproductos de la cloración es más reciente y se inició en la década de los 90. Entre los efectos, los más estudiados son aborto espontáneo, bajo peso al nacer, retardo en el crecimiento intrauterino, talla pequeña al nacer y daños en el tubo neural, siendo también estos los más asociados a dichas exposiciones. En menor medida también se han investigado, muerte neonatal y malformaciones congénitas, como defectos

respiratorios, cardíaco y del sistema nervioso central, además de labio leporino, ictericia al nacer y anomalías cromosómicas.

Los estudios sobre **aborto espontáneo** que evalúan la exposición a subproductos de cloración por la concentración de trihalometanos en agua del grifo (Savitz *et al.*, 1995; (Swan *et al.*, 1998; Nieuwenhuijsen, 2005) han identificado una asociación positiva. También se han encontrado asociación positiva respecto a **bajo peso al nacer** (Bove *et al.*, 1995).

Doods *et al.*, (2004) investigó la exposición de DBPs, con **muerte intrauterina**. La exposición al riesgo se examinó considerando el nivel de THMs del agua de grifo, calculando una exposición total, que incluye la ingestión y otras actividades que entrañe exposición, como bañarse, regar etc. Los resultados concluyeron que niveles de 80 µg/L de THMs en el agua, incrementa en dos veces el riesgo de partos prematuros. Toledano *et al.*, (2005), observan una asociación positiva entre **parto prematuro** y exposición a altas concentraciones de THMs.

En cuanto a **anomalía del sistema nervoso (defectos del tubo neural)** y exposición a THMs los estudios demostraron una ambigüedad de resultados a medida que algunos fueron positivos y otros negativos. Doods y King, (2001); Bove *et al.*, (1995); Klotz y Pyrch (1999) encontraron resultados positivos aunque poco significativos estadísticamente, mientras Nieuwenhuijsen *et al.*, (2008); Shaw *et al.*, (2003); Magnus *et al.*, (1999) informaron resultados negativos.

Dentro de las malformaciones congénitas, Chisholm *et al.* (2008), Hwang *et al.*, (2008), Cerdegren *et al.*, (2002) observaron asociaciones positivas y estadísticamente significativas entre niveles elevados de THMs (>130 mg/L) y **anomalías congénitas cardiovasculares**, (defecto del tabique ventricular) y además una relación dosis respuesta positiva.

Los efectos específicos de la exposición humana a los HAAs (carcinogenicidad y efectos sobre la reproducción) han sido poco estudiados. Una revisión de los estudios epidemiológicos sobre la exposición a subproductos de cloración realizada por Villanueva *et al.* (2001), Richardson *et al.* (2007) compilan los datos de exposición a los subproductos, especialmente los THMs, pero muy pocos de los ácidos haloacéticos. Dos estudios sobre efectos de los HAAs sobre la reproducción King *et al.*, (2005) y Savitz *et al.*, (2005), no encontraron relación entre la exposición a través del agua potable y el incremento de mortalidad o problemas en el embarazo respectivamente.

En el año 2000 Graves *et al.*, y Nieuwenhuijsen *et al.* realizaron una revisión de los estudios toxicológicos y epidemiológicos existentes hasta la fecha para conocer los efectos



de la exposición a los subproductos de cloración sobre la reproducción. Los mismos concluyen que los resultados son incoherentes y por veces muy débiles y por ello los riesgos no son tan graves. Sin embargo, matizan que el riesgo demográfico es potencialmente alto debido a la exposición de gran número de personas al agua tratada con cloro por eso no despreciable.

Un aspecto que merece la pena resaltar, es que la mayoría de los estudios de carcinogenicidad de los subproductos de la cloración en humanos, especialmente los THMs, han involucrado principalmente la vía de exposición oral. Sin embargo últimamente se viene insistiendo en la mayor importancia de la exposición dérmica y por inhalación en la evaluación del riesgo para estos compuestos. Hay que distinguirse que estas vías de exposición humana, se reivindican como de gran interés principalmente para los subproductos volátiles, visto que son los HAAs compuestos poco volátiles, se considera como la ruta más importante de exposición para estos últimos, la ingestión en el agua.

Según algunos estudios en espacios cerrados, como piscinas climatizadas, las concentraciones de cloroformo en el ambiente suelen ser mucho mayores, principalmente por la volatilización. Con lo cual, personas que trabajan en este ambiente son expuestas a concentraciones más altas de THMs que la población en general. Generalmente el cloroformo es el compuesto más frecuente (79.5%), seguido del bromodiclorometano (15%) y dibromoclorometano (5.4 %). El Bromoformo raramente se encuentra (Fantuzzi *et al.*, 2001). La presencia del  $\text{CHCl}_3$  en el aire depende de la cloración del agua, de la ventilación, temperatura del agua, concentración de precursores orgánicos, movimiento de las capas de agua, etc.

Aggazzotti *et al.*, (1990) analizó las concentraciones plasmáticas de  $\text{CHCl}_3$  en 127 personas que frecuentan piscinas públicas cubiertas. Se encuentran concentraciones muy elevadas en nadadores de competición, algo menores en los no competidores, y bastante inferiores en el público asistente. Nuevamente Aggazzotti *et al.*, (1998) describe otro estudio que mide la concentración de  $\text{CHCl}_3$  tanto en plasma como en muestras de aire alveolares (considerados buenos marcadores biológicos de exposición al  $\text{CHCl}_3$ ) en personas que frecuentan piscinas de interior. El estudio muestra diferencias interesantes en la concentración de cloroformo antes y después de la natación. En entrenadores, los valores medios de THMs en muestras de aire alveolar fueron más altos que en personas que trabajan en otras áreas, estos resultados confirman que la exposición a diferentes ambientes dentro de la piscina puede inducir a dosis diferente en trabajadores y visitantes. Otro aspecto relevante de este trabajo es que se reafirma la teoría de que el género no influye significativamente en las concentraciones de Cloroformo (Fantuzzi *et al.*, 2001).

Backer *et al.*, (2000), miden la concentración de THMs totales antes y después de actividades como regar, bañarse o beber agua y observan que los niveles de THMs aumentan bruscamente como consecuencia de bañarse o regar, pero no cuando se consume al menos 1 litro de agua.

Considerando que son muchas las imprecisiones metodológicas utilizadas en los estudios toxicológicos y epidemiológicos y basado en la diversidad de los resultados, ya que algunas investigaciones señalan menor o mayor relación entre exposición y el riesgo de cáncer y otros estudios no encuentran relación alguna, se constata que a pesar de varias décadas de investigación, se sabe todavía poco sobre estos aspectos, en cuanto los propios autores añaden que es necesario continuar investigando.

Se puede resumir el estado actual del conocimiento con lo siguiente: Existe una evidencia epidemiológica muy grande de la relación entre subproductos de cloración en agua, medidos como THMs, y cáncer de vejiga. Sin embargo, para otros, incluido el colorrectal, las evidencias son inconsistentes y contradictorias. Sí parece haber alguna evidencia de la relación con trastornos en la gestación y nacimiento, como retraso en el crecimiento intrauterino y alumbramiento prematuro.

### **3.1.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE ÁCIDOS HALOACÉTICOS**

Puesto que la presente memoria propone un método original para su determinación, lo que sigue es una breve descripción de los métodos actualmente existentes.

Debido a los niveles trazas en que los HAAs se encuentran en el agua los métodos analíticos para su determinación deben tener en cuenta la sensibilidad. Así, actualmente la cromatografía de gases acoplada a un detector de captura electrónica (GC/ECD) o detector selectivo de masas (GC/MS), son los principales métodos empleados para el análisis de HAAs en el agua potabilizada. Los métodos aprobados por USEPA para la separación de los HAAs son (Método 552.1, 552.2, 552.3 y Método APHA-AWWA-WEP 6551B). Todos ellos utilizan metil-tert-butil éter (MTBE) o resina de intercambio para la extracción, y diazometano o metanol para la esterificación (Xie, 2001).

La necesidad de preparación de la muestra y utilización de reactivos para la derivatización y extracción, se debe a la naturaleza polar y ácida de los HAAs que impiden su volatilización directa. Estos pasos previos se consideran como inconveniente de estos métodos, puesto que aumenta el tiempo del análisis, añade coste y suponen más riesgos, ya que estos reactivos son tóxicos. Otro inconveniente, es la posibilidad de degradación de los ácidos bromados a ácido tricloroacético en presencia de luz debido a reacciones secundarias durante la metilación si se utiliza diazometano, lo que afectaría la determinación de los ácidos tribromoacéticos (Urbansky, 2000).

Hasta fecha reciente los límites de detección de los HAAs en agua potable solo se podían lograr con la GC-ECD y espectrometría de masas con ionización electrospray (ESI-MS) (Urbanski, 2000). No obstante, la necesidad de métodos de análisis más rápidos, abrieron camino a nuevas posibilidades analíticas. Así pues, a fin de evitar etapas de pretratamiento, se han llevado a cabo algunas investigaciones utilizando electroforesis capilar (CE), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y la cromatografía iónica (IC).

En los últimos años algunos artículos de revisión han abordado el reto para el análisis de los HAAs (Urbansky de 2000, Richardson, 2002, Paull y Barron, 2004).

La aplicación de **electroforesis capilar (EC)**, para análisis de HAAs ha sido más recientemente investigada. Aunque esta técnica no requiere el paso de derivatización de la muestra, se lograron límites de detección insatisfactorios y baja recuperación de algunos de los analitos. En las investigaciones llevadas a cabo,

parece ser que un mejor rendimiento del método solo es posible mediante la técnica de extracción líquido-líquido o sólido-líquido. Se describen LD del orden de 1-10 mg/L, si no se preconcentra la muestra, mientras que utilizando la extracción líquido-líquido y acidificación con MTBE se puede alcanzar LD entre 1-10 µg/L (Urbansky, 2000). La EC con extracción en fase sólida utilizando polímero de estireno-divinilbenzeno reticulado ha sido más eficiente para la determinación de los HAA5 alcanzando límites de detección comparables a la GC/ECD < 5µg/L, pero no se probó con los nueve HAAs. La utilización de preconcentración en línea obtuvo cierto éxito con los patrones, sin embargo en muestras reales hubo gran interferencia de la matriz (Urbansky, 2000). Así la CE aún encuentra poca aplicación para los análisis de HAAs.

Puesto que los HAAs están como aniones siempre que no sea extrema la acidez del medio, la cromatografía iónica (IC) es una opción obvia para su separación y detección. Como no se requiere ninguna derivatización de la muestra, la IC en sus diversas modalidades, tales como intercambio iónico, interacción de iones y exclusión iónica, se viene investigando en los últimos años, como alternativa más sencilla a los métodos de cromatografía de gases para la determinación de los subproductos polares en aguas potabilizadas (Paull et al., 2004). Así, se han llevado a cabo varias investigaciones para su aplicación en la determinación de los HAAs (Nair et al, 1994; Lopez-Avila et al, 1999; Sarzanini et al 1999; Liu e Mou, 2003; Barron y Pall 2006); Ying-xue y Ping (2007). Si bien algunos de ellos alcanzaron razonable separación, otros revelaron un complicado procedimiento de preconcentración de las muestras, baja sensibilidad y límites de detección muchos mayores que los obtenidos por GC/ECD, no siendo posible una completa resolución y cuantificación de los HAAs.

Métodos basados en la cuantificación por MS han sido desarrollados recientemente, para el análisis de HAAs. Aunque han logrado bajos LD, estos todavía añaden considerable complejidad y significativos costes. Además, la coelución de algunos HAAs durante la determinación aún no se encuentra del todo resuelta (Liu et al 2003).

La espectrometría de masas con ionización electroespray acoplada a cromatografía líquida (IC-ESI-MS) se describió como posible alternativa a los métodos estándares para la determinación de los 9 HAAs (Takiino et al, 2001; Loss y Barceló, 2001). El método requiere una extracción simple y al no necesitar acidificar la muestra con metanol, quedaría resuelto el problema de degradación de especies bromadas a ácido tricloroacético. Se obtuvieron resultados de sensibilidad y selectividad satisfactorios alcanzando LD muy bajos. Sin embargo, demandaron preconcentración

de muestra, en muchos casos combinada con eliminación o reducción de la matriz aniónica y en otros grandes volúmenes de muestra (Urbanski, 2000).

Barron y Paull (2006), determinan oxihaluros y HAAs utilizando IC-ESI/MS, igualmente con extracción en fase sólida para preconcentración, eliminación de cloruro y sulfato a través de cartuchos y un sistema de gradiente para la separación. Reportan buena resolución y sensibilidad en la detección por conductividad para todos los oxihaluros y la mayoría de los HAAs, con excepción de MBA y TCA, que sufrieron interferencias. El acoplamiento de la IC-ESI/MS proporciona una perspectiva de futuro, con mayor sensibilidad y selectividad comparada con la detección por conductividad. Sin embargo, el costo y la complejidad asociados a la rutina análisis es actualmente alto (Paull et al., 2004).

En los ensayos utilizando la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), los resultados, fueron poco alentadores. Los límites de detección fueron 10.000 veces mas altos que con GC/ECD, no teniendo hasta la fecha ninguna esperanza de aplicación para análisis en agua potabilizada (Urbansky, 2000).

Sarzanini et al. (1999) determinaron 5 HAAs (MBA, DBA, TBA, DCA, TCA), utilizando IC en fase reversa y detección UV. En solución estándar el método fue capaz de separar los 5 HAAs en 20 minutos. Sin embargo, en muestras reales de agua del grifo, interferencias entre MBA y cloruro, DCA y nitrato revelaron la incapacidad del método en muestras reales.

Lopez-Ávila et al, (1999), utilizando intercambio aniónico, describieron impresionantes límites de detección para los 9 HAAs entre 0.05 y 1.1 µg/L, pero el método utiliza concentración en línea y un complicado procedimiento de microextracción en varias etapas.

Liu et al. (2004), describen la aplicación de la cromatografía iónica con detección MS y plasma inductivamente acoplado (IC-ICP-MS) para la determinación de los 9 HAAs en agua potable. Se empleó un cromatógrafo iónico equipado con columna de separación AS16 de intercambio aniónico muy hidrofílica y un gradiente de concentración de hidróxido de sodio. Los límites de detección revelados para las especies cloradas (MCAA, DCAA y TCAA) fueron entre 15.6 y 23.6 µg/L mientras que para las especies bromadas los límites de detección fueron entre 0.34 y 0,99 µg/L basados en un volumen de inyección de 150 µL. Para evitar la interferencia del cloruro, se hizo pasar la muestra anteriormente por un cartucho AG16. Además, las especies de HAAs no se determinaron directamente, sino como iones de  $^{35}\text{ClO}^-$  para las especies cloradas y  $^{79}\text{Br}^-$  para las especies bromadas.

Lui et al (2004), combinando alto volumen de inyección con un complicado paso de preconcentración y evaporación por microondas, describió límites de detección a niveles de sub- $\mu\text{g/L}$ , y recuperación de 100% de los HAAs.

Ying-Xue y Ping (2006); determinan HAAs en efluentes de hospital por IC/CD, utilizando gradiente de hidróxido de sodio, extracción en fase sólida, preconcentración de la muestra y eliminación de los iones cloruro y sulfato con cartuchos C18. Informan límites de detección de 1.30 y 2.61  $\mu\text{g/L}$  para MBA y DBA respectivamente y entre 0.48 y 0.8  $\mu\text{g/L}$  para MCA, DCA y TCA. Informan que al no preconcentrar la muestra, los límites de detección para estos 5 HAAs se encuentran entre 12.35 y 60.7  $\mu\text{g/L}$ .

De la observación de los trabajos descritos anteriormente, se verifica que a pesar de que se podría obtener buenos resultados para la separación y cuantificación de los HAAs, en la mayoría de los casos la preconcentración sigue siendo necesaria para cuantificarlos en muestras reales de agua. Ante el desafío de disponer de métodos más prácticos, rápidos y sensibles para el análisis de los HAAs, más recientemente se han desarrollado algunas investigaciones utilizando IC con inyección directa.

Liu y Mou (2003), investigaron la determinación simultánea de 9 HAAs y perclorato en agua por IC/CD con inyección directa, ensayando con tres columnas de alta capacidad, dos tipos de supresores (Dionex-Atlas, ASRS-Ultra) y cartucho de plata para la eliminación de cloruro, bromuro y fosfato del agua. El estudio informó mejoras en los límites de detección de HAAs utilizando un nuevo tipo de supresor Dionex-Atlas, diseñado específicamente para utilización de carbonato y bicarbonato como eluyente siendo de muy baja capacidad para utilización con eluyentes hidróxidos. Esta combinación resultó en una gran reducción del ruido de la línea de base y consecuente mejora en los límites de detección, comparados con los obtenidos por el ASRS de ultrasupresión. Además de la necesidad de gran instrumentación, cuando es aplicado a muestras reales las respuestas de los analitos fueron muy bajas, demostrando baja sensibilidad.

Uansiri y Kanchanamayoon (2010), describen la separación de 9 HAAs por inyección directa, utilizando cromatografía iónica con supresión y detección por conductividad (IC/DC). La separación se llevó a cabo, mediante un sistema de gradiente utilizando como fase móvil KOH. Informa la elución de (MCA, MBA, DCA, BCA, DBA) en 26 minutos mientras que el BDCA, CDBA y TBA compuestos fuertemente retenidos no tuvieron buena señal. Sin embargo, el BCA eluye con el ión sulfato por lo que un segundo gradiente fue necesario para eliminación de la

interferencia. El nuevo gradiente logró solventar el problema del BCA, no obstante el sulfato pasó a solapar al DCA. Así se decidió individualizar el análisis del BCA, lo que significa una limitación del método al necesitar dos inyecciones. Además los propios autores subrayan que se podría mejorar el método mediante procedimiento de preconcentración de la muestra en futuras investigaciones. Se obtuvieron LD para MCA, MBA, DCA, BCA, DBA, TCA, BDCA, CDBA y TBA de 7, 7, 5, 5, 10, 5, 10, 170 y 200 µg/L respectivamente y refieren coeficiente de correlación del método entre 0.9871 y 0.9991. El método, se aplicó en muestras de agua del grifo en la provincia de Maha-Sarakham, Tailandia, pero informan que no se detectaron los HAAs y resalta que puede ser que el contenido en las muestras fuesen menor que los límites de detección.

Meng et al (2010) describe la utilización de la cromatografía líquida acoplada a espectrómetro de masas en tándem (LC-MS/MS) para la separación directa de los 9 HAAs sin concentración de muestra. Se utilizó una columna C8 RP-LC y un sistema de gradiente fue optimizado. La fase móvil acetonitrilo (A) y agua ultrapura conteniendo 0,1% de ácido acético (B) (pH 3.1). Tras la filtración en membrana de 0,22 µm, las muestras fueron directamente inyectadas y separadas en un tiempo de 7,5 minutos. Los límites de detección del método fueron entre 0.16 y 0.99 µg/L a excepción de los ácidos CDBA y TBA que tuvieron LD de 1.44 y 8.87 respectivamente. Finalmente, el método fue aplicado para determinar HAAs en muestras de agua de grifo de 5 localidades en Shandong (China).

Una aplicación Dionex usando IC-ESI-MS/MS determina 9 HAAs con inyección directa. Eligen una columna de alta capacidad para evitar la saturación de los puntos de intercambio iónico, por altas concentraciones de los iones inorgánicos. La columna desvía la matriz y evitar la contaminación del detector de masas. Se utilizó un gradiente de concentración de hidróxido de potasio (KOH) en tres etapas. Describen límites de detección en niveles de sub-µg/L y la cuantificación la hacen mediante una mezcla de 4 patrones internos con isótopos marcados de <sup>13</sup>C, lo hace difícil y costoso, en concentraciones de 1ppb que utiliza para MCA-2-<sup>13</sup>C, MBA-1-<sup>13</sup>C, DCA-2-<sup>13</sup>C y TCAA-2-<sup>13</sup>C diluidos en (MTBE).

### **3.2. SUBPRODUCTOS DE CLORACIÓN INORGÁNICOS**

Al igual que los THMs y HAAs, se han descrito compuestos inorgánicos como subproductos de cloración los iones bromato, clorito y clorato.

Hace varias décadas que el bromato fue descrito en aguas tratadas con ozono cuando las aguas brutas de partida contenían bromuro, y un importante número de publicaciones científicas han tratado durante todo este tiempo sobre ello, de forma que el problema parecía estar restringido al proceso de ozonización. Pero en el año 1992 se describió que los iones bromato estaban también presentes en las disoluciones de hipoclorito sódico tan extensamente empleadas como reactivo desinfectante del agua de bebida. De otra parte, la presencia de clorito y clorato era conocida con mucha mayor antelación, especialmente la procedente también del tratamiento con disoluciones de hipoclorito sódico.

A continuación se describe el mecanismo por el que llegan estos tres iones a estar presentes en el agua desinfectada, con especial énfasis cuando el reactivo desinfectante es el hipoclorito.

#### **3.2.1. La Formación de Bromato, Clorito y Clorato**

##### **Bromatos**

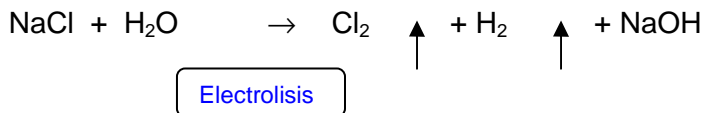
En primer lugar hablemos someramente del caso de las aguas ricas con bromuro y tratadas con ozono. En contacto con el agua el ozono reacciona con iones hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ) para formar radicales orgánicos y radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ) que aceleran la descomposición del ozono. Si el agua contiene bromuro, el ozono reacciona con éste produciendo ácido hipobromoso o hipobromito y finalmente bromato ( $\text{BrO}_3^-$ ). El ozono oxida el  $\text{Br}^-$  hasta  $\text{HBrO}/\text{BrO}^-$  (la abundancia relativa de cada especie depende del pH) y a partir de estas especies se explica la formación de los subproductos orgánicos bromados que antes hemos visto. La conversión del  $\text{BrO}^-$  a  $\text{BrO}_3^-$  puede llevarse a cabo mediante la vía molecular del ozono o mediante la vía radicalaria. El mecanismo molecular solo predomina a altas concentraciones de bromuro, mientras que a bajas es más importante la vía radicalaria.

La formación de bromato mediante el proceso de ozonización está influenciada por la dosis de ozono, la concentración del ión bromuro, tiempo de contacto, temperatura y pH. Cuanto mayor es la concentración de bromuro, la dosis aplicada y el pH, mayor es la formación de bromato. A pH más alto el equilibrio  $\text{HBrO}/\text{BrO}^-$  se desplaza hacia la formación de  $\text{BrO}^-$  que es la principal especie precursora de



bromato. La materia orgánica natural del agua parece tener poca relevancia en su formación.

Veamos ahora la causa de su posible presencia en el agua tratada con hipoclorito. En la Introducción hemos visto la obtención del cloro y los tres tipos de células usadas para ello, siempre a partir de la electrólisis de una salmuera. El hipoclorito de sodio se obtiene de la reacción de este cloro con el propio hidróxido de sodio obtenido en el mismo proceso. La sal común usada como materia prima puede contener bromuro en un grado muy variable. Si está presente bromuro, al pH en que se opera prácticamente todo se convierte a bromato en la disolución de hipoclorito de sodio resultante.



Pero si  $(\text{Br}^-) \rightarrow \text{BrO}_3^-$

Las investigaciones realizadas por la industria de cloro-álcali en los últimos años han revelado que los iones de bromuro se reparten entre los compuestos (cloro e hidróxido sódico) de manera diferente dependiendo del tipo de células electroquímicas utilizadas en el proceso. Las plantas de células de mercurio y de membrana tienden a repartir prácticamente todo el bromuro de la salmuera en el cloro, mientras que las plantas de células de diafragma lo hacen mayoritariamente (70-80%) en el hidróxido de sodio (The Chlorine Institute, 2004).

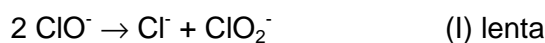
La oxidación a bromato del bromuro presente en el cloruro sódico también se producirá en los sistemas de desinfección con generación electroquímica de hipoclorito *in situ*.

### Clorito y Clorato

El clorito y el clorato son subproductos de desinfección originados al utilizar hipoclorito sódico o dióxido de cloro.

Se conoce que las disoluciones de lejía son inestables en el tiempo, perdiendo su concentración original. En los últimos años también se ha prestado atención a este fenómeno, conociéndose que los subproductos de esta degradación son, entre otros, clorito y más aún clorato y que el fenómeno se acelera de forma importante con la exposición de los contenedores a altas temperaturas.

Las soluciones de hipoclorito sódico se descomponen por dismutación a cloruro y clorato sódico, de modo que dado el tiempo suficiente, puede ser casi totalmente convertido. El equilibrio se logra más rápido a temperaturas más altas. Esta reacción tiene lugar en dos pasos: Un paso lento inicial en que se forma el clorito sódico (reacción I) y un paso más rápido entre el hipoclorito y el clorito para formar el clorato (reacción II) (Cotton and Wilkinson, 1988).



La estabilidad del hipoclorito sódico se ve muy afectada por la concentración de la disolución, temperatura, luz, pH y presencia de metales pesados (White, 1986; Cotton y Wilkinson, 1988; Bolyard *et al.*, 1992). El Clorato no es un buen oxidante-desinfectante, a pesar del estado de oxidación más alto de su átomo de cloro, por lo que reacciona mucho más lentamente que el hipoclorito y sólo en condiciones ácidas. Las soluciones de hipoclorito más estables son las de más baja concentración (<10% de cloro disponible), con un pH de 11 y almacenadas en la oscuridad a una temperatura inferior a 20 °C (White, 1986., y Bolyard *et al.*, 1992). Con el paso del tiempo la concentración de cloro disponible disminuye, por lo que se hace necesario aumentar la dosis del producto para lograr la concentración de cloro residual deseada, aumentando así las cantidades de clorato y clorito añadidas al agua tratada.

El dióxido de cloro fue utilizado para el tratamiento de agua para prevenir a la formación de THMs, HAAs y clorofenoles. Sin embargo, en presencia de compuestos inorgánicos como hierro, manganeso y de la materia orgánica presente en el agua se degrada rápidamente en clorito, clorato y cloruro (Gordon *et al.*, 1990).

### 3.2.2. Presencia en las Aguas de Consumo Humano

El bromato, no se encuentra de forma natural en el agua y, como se ha dicho, durante mucho tiempo su presencia se ha debido a la ozonización de aguas con altos niveles de bromuro (>50 mg/L). Otros estudios describieron la presencia de bromatos en el agua tratada con dióxido de cloro (Richardson *et al.*, 2003) especialmente cuando la desinfección se realiza en presencia de luz solar. Snyder (2005) también describió la presencia del bromato en agua embotellada.

En el año 1992 se informó que los iones bromato estaban presentes en las soluciones de hipoclorito de sodio, un reactivo históricamente empleado como desinfectante para la potabilización de las aguas. Cantidades de 4 a 51 mg/L fueron

encontrados en disoluciones de hipoclorito (Bolyard *et al.*, 1992), pero los autores informaron de la imposibilidad de cuantificar el bromato presumiblemente presente en el agua tratada, debido a las bajas cantidades incorporadas y la insuficiencia de las técnicas analíticas de esa época. Fue ya en el presente siglo XXI cuando se realizaron dos investigaciones en aguas de bebida. Un estudio sobre 40 plantas de potabilización en U.S.A. que usaban hipoclorito concluyó que la mayor parte de las aguas tratadas poseían bromato, con una mediana de 0.49 µg/L y un máximo de 7.7 µg/L, conteniendo la mayoría de las disoluciones de hipoclorito empleadas entre 12 y 35 µg/L de bromato (Weinberg *et al.*, 2003). Valores algo mayores se describieron durante una monitorización llevada a cabo en 3 plantas de potabilización de París durante 2 años y medio, con valores mediana de 3 µg/L y un máximo de 7 µg/L en el agua tratada, mientras en las disoluciones de hipoclorito el bromato estaba entre 82 y 857 mg/L (Bouland *et al.*, 2005). Más recientemente, un estudio de 37 plantas en Japón ha mostrado concentraciones medias de bromato de 96 mg/L (máximo 414 mg/L) en las disoluciones de hipoclorito (Asami *et al.*, 2009). A pesar de la relevancia del fenómeno en términos de potencial población expuesta, en la literatura científica no se han encontrado más estudios sobre la existencia real de bromato en aguas tratadas sea con disoluciones de hipoclorito sódico o con tabletas de hipoclorito cálcico.

La presencia de bromato en las disoluciones de hipoclorito sódico resultó de mayor interés debido a que por las más estrictas exigencias de seguridad un número creciente de plantas de potabilización han desplazado al cloro gas por el uso de disoluciones de hipoclorito sódico. El caso de suministro de agua potable en las poblaciones pequeñas es especialmente preocupante, ya que debido al bajo consumo, el tiempo de retención de estas disoluciones de hipoclorito puede ser alto, resultando un bajo contenido de cloro activo y la necesidad de añadir un mayor volumen de disolución.

A pesar de la relevancia del problema debido al alcance potencial en términos de la población expuesta, poco se ha investigado sobre la presencia real de bromato en agua potabilizada con hipoclorito sódico y nada cuando se hace con el cálcico.

Si se utiliza dióxido de cloro en la desinfección, la concentración de clorato depende mucho de las condiciones del proceso (tanto de la obtención del dióxido de cloro como de la dosis aplicada). El clorato generado a partir de la desinfección con dióxido de cloro provienen de cuatro fuentes: Proceso de generación del ClO<sub>2</sub>, cuando el pH de la mezcla no se ajusta adecuadamente, la materia prima (solución de hipoclorito), la descomposición fotolítica del ClO<sub>2</sub> y la reacción con clorito residual si

se procede una desinfección secundaria (EPA, 1999). Se describen niveles de clorato de alrededor del 20% de la dosis aplicada (Miltner *et al.*, 1976; Baribeau *et al.*, 2002).

Las concentraciones de clorato que provienen del uso del hipoclorito sódico están generalmente en torno a 100 µg/L, aunque puede variar mucho ya que se han encontrado valores de 0.2 a 50 g/L en disoluciones de hipoclorito almacenadas (Bolyard *et al.*, 1993; Gordon *et al.*, 1993; Weinberg *et al.*, 2003).

Concentraciones de 2 a 420 mg/L de clorito se registraron por primera vez en disoluciones de hipoclorito por Bolyard *et al.* (1992), pero no a niveles medibles en el agua potable. Un año más tarde, los mismos autores (Bolyard *et al.*, 1993) describieron haber encontrado clorito solo cuando se utilizó dióxido de cloro, pero clorato (21 a 660 µg/l) cuando se usó dióxido de cloro o hipoclorito en concentraciones comparables. Así, en la industria del agua, el clorato se considera que provienen de los reactivos del hipoclorito, mientras que el clorito del tratamiento con dióxido de cloro.

El clorito y clorato actualmente no es un subproducto regulado aunque la OMS en el 2008 estableció un valor guía provisional de 700 µg/L para cada uno. Si se asigna al agua potable el 80% de la IDT, el valor guía obtenido es de 200 µg/L. Sin embargo la utilización del dióxido de cloro como desinfectante origina valores de clorato y clorito que exceden este valor y las dificultades para respetar este valor guía nunca deben ser una razón que comprometa la adecuada desinfección. Una vez formado, el ion clorato es estable, por lo que normalmente, persiste en el agua potable. (Gordon, 1995). Al no existir una opción viable para reducir los niveles de clorato, se recomienda el control de los niveles del mismo con el objetivo de prevenir la aportación de este (desde el hipoclorito sódico) o la formación desde el dióxido de cloro. Frecuentemente se adoptan medidas de control como protección del dióxido de cloro de la luz y no mezclarlo con otro oxidante (por ejemplo ozono).

### **3.2.3. Toxicología y Epidemiología**

Hasta hace pocos años la literatura científica apenas ofrecía datos tanto analíticos como toxicológicos de la presencia de bromato en las aguas. Fue la progresiva utilización del ozono como desinfectante-oxidante en las plantas municipales de potabilización lo que despertó el interés de la monitorización de bromuro, normalmente de origen natural y bromato nunca natural y por tanto subproducto de la oxidación del bromuro presente en las aguas brutas.

## Bromato

La IARC ha dictaminado que, aunque no hay suficientes datos para considerar la capacidad de producir cáncer en humanos, hay suficiente evidencia de esa capacidad para el bromato potásico en animales de experimentación y por tanto ha clasificado al bromato en el grupo 2B (posiblemente cancerígeno para humanos). El bromato es mutagénico tanto *in vitro* como *in vivo*. Aún no se tienen suficientes datos para dictaminar el mecanismo carcinogénico del bromato potásico. El estrés oxidativo puede tomar parte en la formación de tumores de riñón, pero no hay evidencias suficientes para concluir que la peroxidación lipídica y la producción de radicales libres sean la clave de la inducción de tumores en el riñón. Tampoco hay datos que puedan avalar este mecanismo como el único responsable de la producción de cáncer de tiroides o tumores peritoneales por el bromato. Delker *et al* (2006). Se han descrito que debido a ser el bromato un potente oxidante, puede reaccionar con un gran número de agentes reductores, tales como el glutatión y otros tioles, para ser convertido a otras especies oxidantes. Keith *et al*, (2006).

La observación de tumores en etapas muy tempranas y una respuesta positiva del bromato en un variado número de ensayos de genotoxicidad sugieren que el modo de acción a dosis bajas es mediante reacción con el ADN. (Plewa *et al*, 2002); (Poul *et al*; 2004). Aunque la evidencia es limitada para sugerir una reactividad con el ADN en tumores de riñón que pueden tener una relación dosis-respuesta no lineal, no hay evidencias para sugerir la misma respuesta a la dosis en el caso del desarrollo de mesoteliomas o tumores en el tiroides.

El límite superior estimado para el potencial cancerígeno del bromato es de 0.19 mg/ Kg de peso por día, basándose en la extrapolación lineal de bajas dosis (Se aplicó un modelo por etapas tiempo a tumor de Weibull observando la incidencia de mesoteliomas, tumores de túbulo renales y tumores foliculares de tiroides en ratas hembras administrando bromato potásico en agua, durante 12, 26, 52 y 77 semanas para observar mortalidad durante estos periodos). El valor se fijó en 2 µg/L, para un riesgo adicional de cáncer de  $10^{-5}$ . Conclusiones similares se han encontrado en otros estudios de extrapolación, dando valores que van desde 2 - 6 µg/L.

## Clorito y Clorato

La IARC ha dictaminado que el clorito no se puede clasificar como cancerígeno para humanos. El principal y más consistente hallazgo derivado de la exposición al clorito es el estrés oxidativo que da lugar a cambios en los glóbulos rojos de la sangre.

Esto último se ha podido ver en animales de laboratorio y, por analogía con el clorato, en humanos víctimas de episodios de intoxicación. Estudios con voluntarios humanos realizados durante 12 semanas y al nivel más alto, 36 µg/Kg de peso por día, no mostraron anomalías en los parámetros sanguíneos. La ingesta diaria tolerable es de 30 µg/Kg de peso basado en un NOAEL de 2.9 mg/Kg de peso por día identificado en un estudio de dos generaciones con ratas; este NOAEL se basó en la menor respuesta a una alarma, descenso del peso del cerebro en la generación F<sub>1</sub> y F<sub>2</sub> y alteraciones en el peso del hígado en las dos generaciones, usando un factor de incertidumbre de 100 (10 para las variaciones inter y 10 para las variaciones intra especies). Los datos sobre genotoxicidad del clorito son muy limitados y no se han llevado a cabo investigaciones sobre su efecto mutagénico. Un estudio que midió diferenciación y muerte celular en cepas de E.coli deficientes en enzimas fue muy citotóxico, lo que indica la formación de especies reactivas del oxígeno.

Al igual que el clorito la principal consecuencia de la exposición al clorato es el estrés oxidativo y los subsiguientes cambios en las células rojas de la sangre. También al igual que el clorito, estudios con voluntarios humanos realizados durante 12 semanas, con dosis de 36 µg/Kg de peso por día, no mostraron anomalías en los parámetros sanguíneos. Aunque los datos para el clorato son menos abundantes que para el clorito, existe un estudio reciente en ratas llevado a cabo durante 90 días. También se está llevando a cabo un estudio a largo plazo. No se demostraron evidencia de carcinogenicidad en los ensayos con ratones bajo exposición a través del agua potable. Sin embargo indujo tumores de células foliculares en ratas macho y hembra. (NTP, 2005). En cuanto a mutagenicidad, un conjunto de estudios revisados por Kurokawa *et al* (1986), demostraron mutagenicidad del clorato en cepas de Salmonella, así como aberraciones cromosómicas y micronucleo en células de mamíferos, no obstante los datos se consideran insuficientes para la confirmación.

La ingesta diaria tolerable para el clorato es de 30 µg/Kg de peso basado en un NOAEL de 30 mg/Kg de peso por día obtenido en un reciente estudio de 90 días en ratas; el NOAEL se basó en una depleción coloidal de la glándula tiroidea a la dosis siguiente, usando un factor de incertidumbre de 1000 (10 para las variaciones inter e intra especie y 10 por la corta duración del estudio).

Actualmente, clorito y clorato no están regulados, aunque se establece niveles guías de 700µg/L (O.M.S., 2008). Sin embargo, se recomienda prevenir la aportación del mismo desde el hipoclorito sódico o su formación desde el dióxido de cloro. En la siguiente tabla se observa un resumen de la clasificación toxicológica para los subproductos estudiados en esta memoria.

SUBPRODUCTOS ORGÁNICOS	CLASIFICACIÓN IARC
THMs	
Cloroformo	2B Posiblemente Cancerígeno
Bromodichlorometano	2B Posiblemente Cancerígeno
Dibromoclorometano	3 No clasificable como Cancerígeno
Bromoformo	3 No clasificable como Cancerígeno
HAAs	
Ácido Monocloroacético	3 No clasificable como Cancerígeno
Ácido Dicloroacético	2B Posiblemente Cancerígeno
Ácido Tricloroacético	3 No clasificable como Cancerígeno

SUBPRODUCTOS INORGÁNICOS	CLASIFICACIÓN
Bromato	2B Posiblemente Cancerígeno
Clorito	3 No clasificable como Cancerígeno
Clorato	3 No clasificable como Cancerígeno

**Tabla 1: Clasificación (IARC) de los Subproductos de Cloración Estudiados**

Fuente: Guías para la calidad de Aguas de la O.M.S. 3ª Edición.





## **LEGISLACIÓN Y RECOMENDACIONES**



## 4. LEGISLACIÓN Y RECOMENDACIONES

### 4.1. Sobre desinfección y desinfectante

La **Directiva 98/83/CE** no contempla un tratamiento específico de desinfección, **ni el mantenimiento de desinfectante residual** en la red de distribución del agua para el consumo humano.

De otra parte, dice que “considerando que los valores paramétricos se basan en los conocimientos científicos disponibles y que también se ha tenido en cuenta el principio de prevención, estos valores se han seleccionado para que las aguas destinadas al consumo humano puedan consumirse con seguridad durante toda la vida y representen, por tanto, un alto nivel de protección de la salud”.

En España la legislación relativa a criterios sanitarios de calidad del agua para consumo humano es la siguiente:

- **Real Decreto 140/2003**, de 7 de Febrero, “por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano”. Es una transposición de la Directiva 98/83/CE, a la que se añadieron algunos parámetros más y se completa con un procedimiento de vigilancia sanitaria y normativa técnica sobre potabilización, redes de distribución, materiales de construcción, etc.
- **Orden SAS/1915/2009**, de 8 de Julio, “sobre sustancias autorizadas para el tratamiento del agua destinada a la producción de agua de consumo humano”; establece que cualquier sustancia o preparado que se añada al agua deberá cumplir la norma UNE-EN vigente en cada momento.

En la legislación española anterior a la actual era obligatorio el mantenimiento de un residual de cloro en todo sistema de distribución. La actual contempla un **límite superior de 1.0 mg/L y 2.0 mg/L** para cloro libre o combinado, respectivamente, según se aplique la cloración hasta cloro libre o hasta cloraminas, pero **no establece un valor mínimo para el residual de cloro** o de otro desinfectante. Las comunidades autónomas de Cataluña, Aragón, Madrid, Murcia, Islas Baleares, Canarias, Extremadura y Navarra, en un documento consensuado y aprobado el 9-Marzo-2005 con el Ministerio de Sanidad, acordaron "recomendar de forma general al menos 0.2 mg/L en todos los puntos de la red de distribución". **Castilla y León** de manera independiente estableció como obligatorio un mínimo de 0.5 mg/L a la salida de la ETAP y de **0.2 mg/L en todos los puntos de la red de distribución**.

El R.D. 140/2003 en su art. 10 obliga a la desinfección, pero dice que "cuando no haya riesgo de contaminación o crecimiento microbiano a lo largo de toda la red... el gestor podrá solicitar a la autoridad sanitaria la exención de contener desinfectante residual.

#### 4.2. Sobre subproductos de desinfección

La vigente Directiva 98/83/CE transpuesta al R.D. 140/2003 estableció un valor paramétrico para la suma de los THMs de 100 µg/L a partir del 01/01/2009, que se determinarán cuando se utilice el cloro y sus derivados en el proceso de desinfección. Para **bromato** estableció un valor paramétrico de **10 µg/L**. De manera equivocada el R.D. 140/2003 prescribe el análisis de bromato "... cuando se utilice el ozono en el tratamiento de potabilización...", ignorando a los reactivos de hipoclorito como fuente frecuente de bromato. Nada dicen la Directiva ni el R.D. sobre otros posibles subproductos de cloración orgánicos, ni sobre clorito y clorato, salvo una mención del R.D. español a la determinación de clorito si se utiliza el dióxido de cloro en el proceso de desinfección.

La **O.M.S.** en el año 2006, en su parcial actualización de la 3ª edición de las Guidelines for Drinking Water-Quality (W.H.O., 2004), recomendó para THMs los valores individuales que se indican en la tabla inferior, claramente mayores que los de la U.E. y U.S.A., pero recomendando el uso de la ecuación que abajo se indica. Y mantuvo para bromato, clorito y clorato, de una parte, y para los tres ácidos haloacéticos, los mismos que en anteriores ediciones (ver Tabla).

**Regulaciones y Niveles Guías de Organismos Internacionales**

<b>Subproductos de Desinfección</b>	
<b>U.S. EPA</b>	<b>Max. Cont. Level (µg/L)</b>
TTHMs <sup>a</sup>	80
HAA5 <sup>b</sup>	60
Bromato	10
Clorito	1000
Clorato	1000
<b>O.M.S</b>	<b>Niveles Guía (µg/L)</b>
Cloroformo <sup>d</sup>	300
Bromodiclorometano <sup>d</sup>	60
Clorodibromometano <sup>d</sup>	100
Bromoformo <sup>d</sup>	100
Ácido Monocloroacético <sup>c</sup>	20
Ácido Dicloroacético <sup>c</sup>	50
Ácido Tricloroacético	200
Bromato <sup>c</sup>	10
Clorito <sup>c</sup>	700
Clorato <sup>c</sup>	700
<b>Unión Europea</b>	<b>Valor Paramétrico (µg/L)</b>
TTHMs <sup>a</sup>	100
Bromato	10

Adaptado de Richardson et al. (2007)

<sup>a</sup> TTHMs valores para la suma de las concentraciones de los cuatro THMs (Cloroformo, bromoformo, bromodiclorometano y clorodibromometano).

<sup>b</sup> HAA5 valor para la suma de los ácidos monocloroacético, dicloroacético, tricloroacético, monobromoacético y dibromoacético.

<sup>c</sup> Valores provisionales.

<sup>d</sup> donde C es la concentración y VG es el valor guía para cada uno de los THMs:

$$\frac{C_{CHCl_3}}{VG_{CHCl_3}} + \frac{C_{CH_2ClBr}}{VG_{CH_2ClBr}} + \frac{C_{CHCl_2Br}}{VG_{CHCl_2Br}} + \frac{C_{CHBr_3}}{VG_{CHBr_3}} \leq 1$$



## **PARTE EXPERIMENTAL**





## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1. ANÁLISIS DE TRIHALOMETANOS

Se describe distintas metodologías para el análisis de THMs en diferentes tipos de agua. Los principales métodos utilizados incluyen extracción con solventes, purga y trampa, análisis de espacio de cabeza (head-space) o inyección directa en columna. Debido a la volatilidad intrínseca de los THMs los procedimientos que utilizan extracción han sido a menudo imprescindibles para su análisis. Se han desarrollado distintas técnicas de extracción para el análisis de los compuestos orgánicos volátiles, donde su principal diferencia radica en el pretratamiento de las muestras (Pérez-Pavón *et al*, 2008). Dentro de estas se encuentran:

- Extracción líquido-líquido (ELL), método elegido para la determinación de niveles trazas de THMs en agua potable,
- Inyección Acuosa Directa (DAI), para THMs y algunos otros DBPs,
- Métodos purga y trampa (PT) y Head-space (HS), para la determinación de todos los VOCs incluso THMs
- Extracción líquido-sólido (ELS)
- Microextracción en fase sólida (SPME),
- Extracción mediante un gas (EG),
- Extracción con membranas
- Extracción por fluidos supercríticos.

El análisis de THMs en agua potable ha sido realizado principalmente mediante GC seguida de detección por captura electrónica (ECD) o espectrometría de masas (MS).

Los métodos analíticos listados por métodos estándares (Standard Methods, para el análisis de THMs en muestras de agua son 6232B, 6232C y 6232D (APHA-AWWA-WPC, 1998). Como se describen en los protocolos, el método 6232B se basa en la extracción líquido-líquido sin espacio de cabeza, utilizando n-pentano como solvente orgánico, seguido de análisis mediante GC/ECD. Este método es similar al 551.1 de EPA a diferencia de que este último utiliza MTBE para la extracción. Nosotros hemos usado el método 6232B.

### 5.1.2. Material y Aparatos:

- Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5800 Serie II con detector de captura de electrones (ECD)  $^{63}\text{Ni}$
- Columna semicapilar VOCOL de 30 m x 0.52 mm x 3.0  $\mu\text{m}$
- Integrador Hewlett Packard 3396 II
- Micro jeringa HAMILTON de 5  $\mu\text{L}$
- Jeringa sanitaria de plástico de 5 mL
- Viales de vidrio color topacio de 120 mL

### 5.1.3. Reactivos

- Kit de Trihalometanos ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  y  $\text{CHBr}_3$ ) con concentración de 100  $\mu\text{g/L}$  en metanol pureza de 96.7-99.0 % de Supelco
- Patrón interno cis-1,3-dicloropropano en metanol con una concentración de 2000  $\mu\text{g/mL}$  con pureza de 99.0% de Supelco. Las disoluciones de trabajo del patrón interno se obtuvieron por dilución de la madre primero en metanol y después en n-pentano a las concentraciones requeridas. (480  $\mu\text{g/L}$ ). Los patrones se prepararon por dilución de la madre en metanol, dopado en 120 mL de agua ultrapura hervida y posterior extracción con n-pentano y patrón interno en concentración conocida.
- n-pentano grado HPLC, pureza 99,0% de Aldrich
- n-Pentano grado HPLC de Aldrich
- Cloruro de amonio para análisis, pureza 99%.

### 5.1.4. Muestreo:

En un punto de la red urbana de distribución se tomaron muestras en 2 fechas cada año, una hacia final de Agosto y otra hacia mitad-final de Septiembre. El día elegido era aquel más representativo de las condiciones normales de tratamiento en las plantas. Por tanto, nunca eran tomadas durante o después de lluvias infrecuentes, que suponen una gran escorrentía de T.O.C. y altas dosis de cloro y coagulante. Por la misma razón, en las plantas en que se aplicaba ozono de forma ocasional (unas pocas semanas al año), se evitó tomar en esos días.

### 5.1.5. Toma y conservación de las muestras:

Por los Inspectores de Sanidad Ambiental de la Junta de Castilla y León se tomaron los duplicados de muestras a la salida de la planta en viales de vidrio topacio de 120 ml de capacidad, de cuello estrecho y preparado para cierre hermético sin espacio de cabeza. Previo al análisis los viales se lavaron con detergente especial MUCASOL y agua ultrapura, se trataron con HCl 0.1 N y se secaron en estufa a 120 °C. Se les añadió cloruro de amonio, como atenuante del cloro residual, y se cerraron hasta el momento de la toma de muestra. Las muestras se almacenaron a 4°C y se analizaron en un plazo no mayor de 48 horas después de llegar al laboratorio.

### 5.1.6. Procedimiento Analítico:

**Extracción:** Las muestras recogidas en viales de 120 ml de capacidad sin espacio de cabeza, se cierran herméticamente con septum sellados con cabezales de aluminio. La extracción se realizó mediante la inyección de 5 ml de n-pentano con el patrón interno en concentración prefijada, desplazando al exterior mediante otra jeringa una cantidad equivalente de agua. Se agitan 2 minutos y se deja reposar por otros 2 minutos para la separación de las fases. Se inyecta 1 µl de la fase orgánica en el cromatógrafo.

#### Cuantificación:

Temperatura del inyector	150°C
Temperatura del Detector	300°C
Programa de temperatura	40°C durante 4 minutos Aumentar 10°C/min hasta 140°C manteniendo durante 5 minutos.
Flujo del gas portador	11mL/min
Flujo ánodo N <sub>2</sub>	4 mL/min
Flujo make-up, N <sub>2</sub>	60mL/min
Volumen inyectado	1µL, split (5.5:1)

**Tabla 1: Condiciones Cromatográficas (CG/ECD).**

**Calibrado:** Se llevó a cabo mediante el patrón interno cis-1,3-dicloropropeno. Este se añadió a las muestras de agua ultrapura hervida y se realizó la extracción con el disolvente (n-pentano) en concentración adecuada de 20 µg/L en los 120 mL ya que se añaden 5 mL de n-pentano con una concentración de 480 µg/L, para que la altura del pico cromatográfico fuese semejante a la respuesta del resto de patrones analizados.

Las rectas de calibrado se construyeron en el margen de concentración normales en agua potable y se comprobaron periódicamente. Las muestras se extraen en n-pentano según el procedimiento descrito y se analizan mediante GC/ ECD.

**Límites de Detección (LD):** Se determinaron mediante el criterio de Glasser.

**L.D.= 3.707 Sc**

Donde Sc es la desviación estándar de 7 determinaciones analíticas y 3.707 la t de "student para 6 grados de libertad y el 99% de probabilidad. Para ello se extrajeron con n-pentano 7 disoluciones de agua ultrapura con los analitos en concentraciones de dos a cinco veces el LD estimado.

Compuesto	Formula	T <sub>R</sub> (min)	LD (µg/L)
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	3,7	0,53
Bromodiclorometano	CHClBr	6,6	0,91
Cis-1,3-dicloropropeno	pi	6,6	0,65
Dibromoclorometano	CHClBr <sub>2</sub>	9,4	0,37
Bromoformo	CHBr <sub>3</sub>	11,9	0,92

**Tabla 2: Límites de detección y tiempos de retención de trihalometanos (THMs).**

**Precisión:** El análisis de la precisión de la inyección y del método, se llevó a cabo en tres niveles de concentración distintos: 10, 20 y 100 µg/L para el CHCl<sub>3</sub>, y 1, 10 y 20 µg/L para el resto de los THMs.

Para la precisión del método se extrajeron 7 muestras de agua ultrapura a las que se añadió la cantidad adecuada de los patrones. Para la precisión de la inyección, se analizó por 7 veces cada uno de los niveles de concentración.

Los C.V varían de 1.12 a 19.7% en el caso de la precisión de la inyección; y entre 10.6 a 36.9% en el caso de la precisión del método.

## **5.2. ANÁLISIS DE BROMATO, CLORITO Y CLORATO EN AGUA POTABILIZADA Y EN SOLUCIONES DE HIPOCLORITO.**

El método recomendado para la determinación de bromatos y otros subproductos inorgánicos en agua es la cromatografía de intercambio iónico y detección por conductividad con supresión de la conductividad del eluyente. (IC/CD). Es la técnica aplicada por el método estándar de ISO 15601 y EPA 300.1.

El método 300.0 de EPA originalmente desarrollado para análisis de iones inorgánicos comunes en el agua potable como nitrito, nitrato, fluoruro, fue revisado para incluir la parte (B) en la cual se hizo referencia a los subproductos inorgánicos por ejemplo, bromatos y clorito. Una nueva actualización del método anterior es la del 300.1 de EPA. Se describe el método cromatográfico IC/DC para la determinación de Bromato, bromuro, clorito y clorato, siendo la innovación, el uso de una columna de mayor capacidad (Ion pac AS9-HC), permitiendo límites de detección de 1.44, 1.32, 0.98 y 2.55 µg/L para clorito, bromato, bromuro y clorato respectivamente

### **5.2.1. Material y aparatos**

- Cromatógrafo iónico Metrohm Modular, mod. MIC-2, con detector de conductividad 732.
- Columnas analíticas conectadas en serie: Metrosep A SUPP1 HS + Metrosep A SUPP5 de 25 cm.
- Software ICNET 2.3
- Filtros de 0,45 µm Acrodisc para cromatografía iónica de Sigma-Aldrich.
- Jeringuillas de plástico desechables de 5 mL.
- Baño de ultrasonidos.
- Sistema de filtración de vidrio fritado de Millipore.

### **5.2.2. Reactivos**

- Patrones sólidos de NaClO<sub>2</sub> (puriss p.a.>80%, Fluka), NaBrO<sub>3</sub> (puriss p.a.>99%, Fluka), NaClO<sub>3</sub> (para análisis A.C.S.>99%, Sigma-Aldrich) y KBr (para análisis A.C.S., Panreac).
- Reactivos sólidos Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> grado ACS para análisis de Panreac
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grado ACS para análisis Panreac

- Agua ultrapura obtenida mediante Millipore Direct-Qtm™3

### 5.2.3. Condiciones analíticas

- **Eluyente:** Disolución de 3,2 Mm de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1.0 Mm  $\text{NaHCO}_3$  en agua ultrapura, filtrada y mantenida en ultrasonidos durante 10 minutos aproximadamente.
- **Reactivos supresión química:** Agua ultrapura y disolución 50 Mm de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en agua ultrapura y mantenido en ultrasonido aproximadamente 10 minutos.
- **Flujo del eluyente:** 0,7 mL/min.
- **Presión máxima de trabajo:** 14,5 Mpa
- **Margen de presión de trabajo:** 12,5-13,5 MPa.
- **Volumen de inyección:** 100  $\mu\text{L}$
- **Parámetros de detector:** Rango 100  $\mu\text{S/cm}$ ; fondo de escala 5  $\mu\text{S/cm}$ .
- **Tiempo del cromatograma:** 35 minutos
- **Temperatura de trabajo:** Temperatura ambiente.

### 5.2.4. Muestreo:

Se realizó una cuidada selección desde pequeños hasta grandes abastecimientos que emplean hipoclorito sódico y cálcico en el tratamiento del agua. Se prestó especial atención en los casos de abastecimientos que utilizan ozonización en algún momento, para que la toma de muestra fuera en un período en que no se practicaba la ozonización.

Dos periodos de muestreo fueron planeados, de Julio a Noviembre, justo cuando la cloración es más fuertemente practicada con dosis altas y cuando las condiciones ambientales favorecen un mayor deterioro de las soluciones de hipoclorito (con frecuencia, en las poblaciones más pequeñas abastecidas de agua subterránea no se aplica ningún tipo de desinfectante durante el invierno). En el año 2007 muestras de agua potabilizadas fueron tomadas de 261 poblaciones una sola vez. En el año 2008, se realizó la segunda campaña, con monitorización en 208 poblaciones, pero al mismo tiempo este segundo año se diseñó una investigación para conocer el origen de estos subproductos inorgánicos y su relación con la calidad del reactivo de hipoclorito usado. Así, fueron elegidas varias plantas representativas de diferentes sistemas de tratamiento y tamaños de población abastecida para en ellas medir el contenido de bromato, clorito y clorato de los tanques de hipoclorito, haciendo un seguimiento en el

tiempo de ellos y correlacionándolo con su contenido en el agua tratada. Se registraba también el tipo de tanque, proveedores, fechas de fabricación, de llegada a las plantas, de apertura, de tiempo de dosificación y condiciones de almacenamiento (intemperie, bajo cubierta, interior con temperatura controlada, etc.). Así pues, se tomaron muestras del agua bruta y también del desinfectante (hipoclorito), de 24 abastecimientos públicos seleccionados, 7 de ellos tomando 5 muestras durante el período de estudio, a fin de cubrir toda la variedad de agua bruta (superficial y subterránea), la complejidad de los tratamientos y el tamaño de la población abastecida.

#### **5.2.5. Toma y conservación de las muestras:**

Las muestras refrigeradas y los datos fueron tomados y enviados a nuestro laboratorio por los Inspectores de Salud Ambiental de la Junta de Castilla y León o, en menor medida, por nosotros cuando fueron necesarias observaciones adicionales en el lugar. Junto con todas las muestras de agua tratada, una hoja de datos se suministraba con la siguiente información: Cloro total y libre, pH, temperatura (mediciones de campo); comentarios sobre el agua bruta (superficial, subterránea, etc.), una sinopsis del tratamiento e información sobre el nombre comercial de desinfectante (fabricante, proveedor y la concentración de hipoclorito declarada en la etiqueta). Cloro libre, pH, temperatura y TOC del agua bruta (éste para tener una estimación de la demanda de cloro), fueron también medidas en nuestro laboratorio.

#### **5.2.6. Procedimiento Analítico:**

Se preparan los patrones en las concentraciones deseadas mediante pesada de los reactivos y preparación de disoluciones individuales y multicomponente utilizando para ello agua ultrapura. Tanto patrones como muestras se filtran con filtros a 0,45 mm para evitar obstrucciones en el sistema cromatográfico. Se identifican los tiempos de retención mediante utilización de patrones individuales (bromato, clorito, clorato) y las rectas de calibrado se construyen con las disoluciones multicomponentes en el intervalo de concentraciones de 1 a 20 ppm registrando el área y altura del pico del pico obtenido para cada concentración mediante el software ICNET 2.3.

Las muestras conservadas en refrigeración a 4°C hasta su análisis, se inyectan de la misma forma identificando a los analitos por su tiempo de retención y comparando estos con las rectas de calibrado correspondientes. En el caso de las determinaciones en desinfectantes (hipoclorito), se realizó una dilución adecuada para

que el cloro libre en la disolución preparada, se encuentre a los niveles normales en un agua de consumo.

**Tratamiento estadístico:** SPSS computer program, versión 13.0.

### 5.2.7. Rendimiento del método/ Calibrado

Analito	T <sub>R</sub> (min)	Margen de linealidad (µg/L)	R <sup>2</sup>	LD (mg/L)	Precisión (C.V %)	Exactitud (%)
Clorito	8.5	0 - 1000	1	2	0.3- 20	0.004 - 2.4
Bromato	9.3	0 - 50	0.9993	1	6.7	1.9
Clorato	16.6	0 - 1000	0.9993	2	3.5 - 88	0.67 – 4.4

**Tabla 3: Rendimiento del método/Calibrado.** La linealidad, límite de detección (LD en µg/L), precisión y exactitud del método se evaluó a nivel de los valores paramétricos legal, si establecido, o en los niveles que cubren rangos de cuantificación próximos al límite de detección.

### 5.3. MEDIDA DE CLORO LIBRE Y CLORO TOTAL

Se utilizo el método de la DPD con ayuda de un equipo HANNA HI 93711. La intensidad del color se mide como absorbancia a 515 nm. El límite de detección es 0.01 µg/L.

### 5.4. MEDIDA DE LA MATERIA ORGÁNICA (T.O.C)

El carbono orgánico total se utiliza para determinar la materia orgánica disuelta y en suspensión del agua. Es una técnica espectrofotométrica en el infrarrojo basada en la combustión de moléculas orgánicas y liberación del carbono en forma de CO<sub>2</sub>, que se pueda cuantificar.

#### 5.4.1. Material y Aparatos

- Analizador de carbono orgánico total, T.O.C -5000 de SHIMADZU.
- Mezclador y homogeneizador de muestras
- Filtradores y filtro 0,45µm.

#### 5.4.2. Reactivos:



- Solución patrón de carbono total de 1000 mg C/L: Diluir 2.1254 g de Biftalato potásico y enrasar a 1000 mL con agua libre de carbono (agua ultrapura). A partir de esta solución y mediante disoluciones apropiadas se prepararon las soluciones de 100 ppm.
- Solución patrón de carbono inorgánico de 1000 mg C/L: 3.497g de Bicarbonato de Sodio ( $\text{HNaCO}_3$ ), 4,4122g de Carbonato de Sodio anhídrido ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) diluidos en 1000m/l de agua de reactivo. A partir de esta solución y mediante disoluciones apropiadas se prepara la disolución de 100 ppm.
- Agua de reactivo (ultra pura).
- Ácido fosfórico a 25%.

#### 5.4.3. Procedimiento Analítico:

**Método Espectrofotométrico:** Este método se basa en el método oficial 5310B de A.W.W.A- A.P.H.A., que determina el TOC como el  $\text{CO}_2$  que resulta da combustión de la materia orgánica presente en una muestra a temperatura de 680°C en presencia de un catalizador. El  $\text{CO}_2$  generado procedente del carbono orgánico y inorgánico se mide directamente en un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR). El límite de detección (LD) del método es determinado por la sensibilidad del catalizador instalado en el aparato (Analizador de TOC).

Este método permite determinar las siguientes fracciones de carbono total (TC):

- IC ( Carbono Inorgánico): Incluye bicarbonatos, carbonatos, gas carbónico disuelto;
- TOC (Carbono Orgánico Total): Se refieren a todos los átomos de carbono covalentemente unidos en moléculas orgánicas.
- DOC (Carbono orgánico disuelto): Fracción del TOC que pasa a través de filtros de tamaño de poro 0,45.
- VOC (Carbono orgánico purgable): Carbono orgánico volatilizable mediante calefacción o purga con un gas.

**Medida del TC:** Previamente al análisis se homogeneiza y se diluye la muestra mediante sonicación para reducir el tamaño de las partículas de materia orgánica, especialmente en la medida de agua bruta. A continuación la muestra (53-100  $\mu\text{L}$ ) se inyecta de forma automática en una cámara de reacción que contiene un tubo catalizador oxidante a temperatura de 680°C, donde el agua se vaporiza y los compuestos orgánicos presentes se oxidan a  $\text{CO}_2$ . Los productos de combustión ( $\text{CO}_2$

y vapor de agua), fluyen a través de un recipiente conteniendo  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 25% el cual transforma el IC en  $\text{CO}_2$ . El  $\text{CO}_2$  originado es transportado con un flujo de gas portador (aire de elevada pureza): 150mL/min hasta el detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR). El  $\text{CO}_2$  origina una señal que se transforma en un pico. El área de pico se calcula mediante un integrador de datos y es proporcional a la concentración de TC en la muestra.

**Medida del IC:** La muestra (53-100  $\mu\text{g/L}$ ) se inyecta de forma automática en cámara de reacción que contiene ácido fosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 25% pH = 2-3, bajo condiciones ácidas el carbono orgánico no se oxida y todo el IC se convierte en  $\text{CO}_2$ . El  $\text{CO}_2$  formado por oxidación del IC se conduce hasta célula del detector y se mide en NDIR. La concentración del IC se determina de igual forma del TC dando el valor de IC.

**Medida del TOC:** La concentración de TOC se obtiene restando la concentración de IC de la concentración de TC. **TOC = TC – IC**

**Cuantificación:** Las rectas de calibrado para TC se realiza mediante la preparación previa de una solución patrón de biftalato potásico (2.125 g/L en 1000 mL de agua ultrapura) equivalente a 1000 ppm de C. Se trabajó con distintas rectas en el margen de 0 -100mg/L.

La recta de calibrado para IC se realizó a partir de una disolución patrón de  $\text{HNaCO}_3$  y  $\text{NaCO}_3$  (3.5 g de  $\text{HNaCO}_3$  y 4.1 g de  $\text{NaCO}_3$ ) equivalente a 100 mg/L de C. El margen de trabajo fue el mismo que para el TC. Las disoluciones patrón pueden almacenarse hasta 2 meses a 4°C en botellas de color topacio y preservadas del contacto con la atmósfera.

**Análisis de las Muestras:** Las muestras fueron recogidas en botes de plástico, transportadas y almacenadas a 4 °C (máximo 24 horas) hasta su análisis con mínima exposición de la luz. La cuantificación del TOC se realizó sin ningún tipo de tratamiento de las muestras.

**Límite de Detección:** Viene determinado por la sensibilidad del catalizador instalado en el analizador de TOC. En este caso el catalizador de baja sensibilidad se consideró suficiente, puesto que alcanza a cuantificar concentraciones de 0.5 mg/L.

La determinación del **Carbono Orgánico Disuelto (DOC)**, se realiza con la misma metodología analítica del TOC con la única diferencia que las muestras tienen que ser filtradas por filtros de 0.45 micras.

## **5.5. DESARROLLO DE UN MÉTODO ANALÍTICO DE ÁCIDO HALOACÉTICOS**

### **5.5.1. Material y Aparatos**

- Cromatografo Iónico, provisto de supresión química y detector de conductividad: Metrohm 850 Professional IC Anion MCS Gradient.
- Columna de separación aniónica: Metrosep A Supp 5-250/4.0
- Software: MagIC Net 2.2 professional CD
- Detector de espectrometría de masas: Agilent Trap XCT, Ion Trap, modo SIM.
- Jeringas de plástico desechables de 5 mL

### **5.5.2. Reactivos**

- Patrones sólidos de NaClO<sub>2</sub> (puriss. p.a.>80% Fluka), NaBrO<sub>3</sub> (puriss. p.a.>99%, Fluka), NaClO<sub>3</sub> (para analisis A.C.S.>99%, Sigma-Aldrich).
- Patrones sólidos de los 9 HAAs, de SUPELCO o ALDRICH, en caja conteniendo 100 mg y grado de pureza 97 a 99.9%:

MCA	ClCH <sub>2</sub> -COOH
MBA	BrCH <sub>2</sub> -COOH
DCA	Cl <sub>2</sub> CH-COOH
BCA	BrClCH-COOH
DBA	Br <sub>2</sub> CH-COOH
TCA	Cl <sub>3</sub> C-COOH
BDC	BrCl <sub>2</sub> C-COOH
CDB	ClBr <sub>2</sub> C-COOH
TBA	Br <sub>3</sub> C-COOH

- Disoluciones de 1000 ppm de patrones de fluoruro, cloruro, bromuro, nitrito, nitrato, fosfato y sulfato.
- Eluyente: Disoluciones de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NaHCO<sub>3</sub> grado ACS para análisis de Panreac en agua ultrapura Millipore Direct-Qtm™3.
- Supresor de conductividad: Agua ultrapura y disolución 50 mM de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en agua ultrapura.

Tras los ensayos de optimización, fueron establecidas las siguientes condiciones:

- Eluyente A: Agua u.p.
- Eluyente B: 16.0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 5.0 mM NaHCO<sub>3</sub>

- Flujo: 0.7 mL/min
- Volumen inyectado: 100  $\mu$ L
- Temperatura de la columna: 7°C
- Detector de conductividad: medir al menos 0.00001  $\mu$ S/cm.
- Gradiente:

min.	A (%)	B (%)
0	90	10
20	90	10
40	10	90
60	10	90
66	90	10
70	90	10

## **RESULTADOS Y DISCUSIONES**



## 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### **6.1. MONITORIZACIÓN DE TRIHALOMETANOS EN AGUA: EVOLUCIÓN MULTIANUAL**

Se realizó una monitorización de trihalometanos en los años 2006, 2007 y 2008 basada en sendas tomas de muestras tomadas entre los meses de verano y otoño. Esta es la época del año en que las condiciones ambientales favorecen la mayor formación de subproductos de cloración: alta temperatura del agua, mayor concentración en materia orgánica por el estiaje y por el crecimiento de algas y mayores dosis de cloro aplicadas. A diferencia de las aguas subterráneas, cuya composición es muy poco variable en el tiempo, las aguas superficiales poseen una mayor variabilidad en sus parámetros en un ciclo anual.

Con sólo dos muestras analizadas, en cada año, los resultados pudieran no ser todo lo representativos que se deseara si no fuera porque es un parámetro que se ha venido monitorizando por este equipo de investigación desde hace años (García-Villanova *et al.*, 2010). Por ello, en esta discusión haremos referencia a los resultados del año 2002 donde se hizo una investigación más minuciosa. En el año 2002 se monitorizaron 15 poblaciones de las que 9 correspondieron a las capitales de provincia, con un número de entre 3 y 5 muestras por año. El estudio también pretendía conocer la evolución de este parámetro a lo largo de las redes de distribución, tomando cuatro muestras: del agua bruta, a la salida de la planta, en un punto próximo y finalmente en otro alejado.

El estudio de los años 2006, 2007 y 2008 objeto de esta memoria, aunque menos detallados que el del año 2002, se han extendido a mayor número de poblaciones. En el 2006 se realizó sobre 39 poblaciones, en la mayoría de los casos realizando dos tomas de muestra, una a principio y otra al final del verano, con total de 78 determinaciones. En el año 2007, el estudio se ciñó a 39 poblaciones, se realizaron dos tomas de muestra, una a principio y otra a mediados del otoño, con un total de 71 determinaciones. La campaña del año 2008 fue similar con sendas muestras tomadas de 60 poblaciones en los meses de agosto (1<sup>er</sup> muestreo) y septiembre (2<sup>o</sup> muestreo), correspondiendo a un total de 120 muestras.

## 6.1.1. Primera Campaña: 2006

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
Embalse charco del cura	21/08/2006	28	<LD	ND	ND	28	0.14
	11/09/2006	54	3	ND	ND	57	0.32
Embalse de Gamonal	22/08/2006	71	6	ND	ND	77	0.46
	11/09/2006	98	11	ND	ND	109	0.67
Embalse Hoyo de Pinares	22/08/2006	92	10	ND	ND	102	0.63
	11/09/2006	93	10	ND	ND	103	0.63
ETAP nueva de Ávila	22/08/2006	55	6	ND	ND	61	0.38
	11/09/2006	81	13	ND	ND	94	0.62
ETAP vieja de Ávila	22/08/2006	33	8	<LD	ND	41	0.30
	11/09/2006	52	6	ND	ND	58	0.36

**Tabla 1: Ávila.** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$ .

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
ETAP Burgos Arlazón	23/08/2006	ND	ND	ND	ND	0	0.00
	13/09/2006	ND	<LD	ND	ND	0	0.00
ETAP Villarcayo	23/08/2006	21	4	ND	ND	25	0.17
	13/09/2006	93	18	ND	ND	109	0.63
ETAP Medina de Pomar	23/08/2006	12	7	2	ND	21	0.20
	13/09/2006	15	9	2	ND	26	0.25
Villafranca-Montes de Oca	23/08/2006	-	-	-	-	-	-
	13/09/2006	57	9	ND	ND	66	0.44

**Tabla 2: Burgos.** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$ .



Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
Astorga	22/08/2006	4	2	<LD	ND	6	0.05
	12/09/2006	19	7	1	ND	27	0.22
La Bañeza	22/08/2006	16	2	ND	ND	18	0.11
	12/09/2006	28	6	ND	ND	24	0.24
León	23/08/2006	19	1	ND	ND	20	0.11
	11/09/2006	40	4	ND	ND	44	0.27
Ponferrada	22/08/2006	2	ND	ND	ND	2	0.01
	12/09/2006	17	1	ND	ND	18	0.09
Valencia de D.Juan	22/08/2006	ND	ND	ND	ND	0	0.00
	12/09/2006	ND	ND	ND	ND	0	0.00

**Tabla 3: León.** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
Aguilar de Campoo	23/08/2006	7	1	<LD	ND	8	0.05
	14/09/2006	26	5	ND	ND	31	0.21
Guardo	23/08/2006	7	2	<LD	ND	9	0.07
	14/09/2006	9	1	ND	ND	10	0.06
Monzón de Campo	23/08/2003	14	3	<LD	ND	17	0.12
	14/09/2006	36	7	ND	ND	43	0.30
Palencia	24/08/2006	20	3	<LD	ND	23	0.15
	14/09/2006	68	11	1	ND	80	0.53
Palenzuela	23/08/2006	28	14	5	ND	47	0.42
	14/09/2006	59	27	10	ND	96	0.53
Venta de Baños	23/08/2006	66	25	8	ND	99	0.83
	14/09/2006	51	16	4	ND	71	0.56

**Tabla 4: Palencia.** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
Béjar (Los Pinos)	22/08/2006	4	ND	ND	ND	4	0.02
	13/09/2006	14	<LD	ND	ND	14	0.07
Ciudad Rodrigo (Puente Unión)	22/08/2006	<LD	ND	ND	ND	0	0.00
	13/09/2006	99	18	1	ND	118	0.81
ETAP Salamanca	22/08/2006	24	2	ND	ND	26	0.15
	13/09/2006	50	6	ND	ND	56	0.35
Guijuelo	22/08/2006	56	2	ND	ND	58	0.31
	13/09/2006	90	5	ND	ND	95	0.53
Villaseco de los Reyes	22/08/2006	50	13	1	ND	64	0.48
	13/09/2006	103	35	5	ND	143	1.15

**Tabla 5: Salamanca.** En rojo valores de THMs superiores a 100  $\mu\text{g/L}$

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
Soria	23/08/2006	19	4	<LD	ND	23	0.16
	12/09/2006	63	13	1	ND	77	0.54

**Tabla 6: Soria.** En rojo valores de THMs superiores a 100  $\mu\text{g/L}$

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
Cuellar	22/08/2006	-	-	-	-	-	-
	11/09/2006	65	9	ND	ND	74	0.48
ETAP Segovia	22/08/2006	-	-	-	-	-	-
	11/09/2006	80	9	ND	ND	89	0.55
M. Eresma	22/08/2006	-	-	-	-	-	-
	11/09/2006	62	23	4	ND	89	0.73

**Tabla 7: Segovia.** En rojo valores de THMs superiores a 100 µg/L

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos (µg/L)				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> Br	CHClBr <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>		
AGB-Medina de Rioseco	23/08/2006	6	<LD	ND	ND	6	0.03
	13/09/2006	13	3	ND	ND	16	0.12
Cigales	22/08/2006	22	2	ND	ND	24	0.14
	13/09/2006	56	8	ND	ND	64	0.41
ETAP Eras	23/08/2006	13	<LD	ND	ND	13	0.07
	13/09/2006	42	6	ND	ND	48	0.31
ETAP-San Isidro	23/08/2006	41	12	3	ND	56	0.44
	13 /09/2006	98	40	12	ND	150	1.28
Laguna del Duero	23/08/2006	19	10	2	ND	31	0.28
	13/09/2006	13	11	4	ND	28	0.29
Mancomunidad Villalón	23/08/2006	21	6	<LD	ND	27	0.21
	13/09/2006	71	13	<LD	ND	84	0.57
Mancomunidad Tierras de Adaja	23/08/2006	22	3	ND	ND	25	0.16
	13/09/2006	84	27	4	ND	115	0.91

**Tabla 8: Valladolid.** En rojo valores de THMs superiores a 100 µg/L

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos (µg/L)				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> Br	CHClBr <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>		
Benavente	28/08/2006	2	2	6	11	21	0.10
	11/09/2006	14	13	30	57	114	1.16
ETAP Zamora	28/08/2006	38	9	2	ND	49	0.34
	11/09/2006	96	35	11	ND	142	1.17
Sayagua	28/08/2006	ND	ND	ND	ND	0	0.00
	11/09/2006	ND	ND	ND	ND	0	0.00

**Tabla 9: Zamora.** En rojo valores de THMs superiores a 100 µg/L

Valor Paramétrico según RD 140/2003: 150 µg/L para la suma de los 4 trihalometanos (CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>Br, CHClBr<sub>2</sub> y CHBr<sub>3</sub>) hasta 31/12/2008.

No se establece valor paramétrico individual.

Valor Guía (VG) según OMS (2004): CHCl<sub>3</sub> µg/L200 , CHCl<sub>2</sub>Br µg/L60 CHClBr<sub>2</sub> 100 µg/L , CHBr<sub>3</sub> 100 µg/L

Expresión Fraccionaria según OMS (2004):

$$\frac{C_{CHCl_3}}{VG_{CHCl_3}} + \frac{C_{CHCl_2Br}}{VG_{CHCl_2Br}} + \frac{C_{CHClBr_2}}{VG_{CHClBr_2}} + \frac{C_{CHBr_3}}{VG_{CHBr_3}} \leq 1$$

Limites de detección: CHCl<sub>3</sub> µg/L0,53 , CHCl<sub>2</sub>Br 0,91µg/L , CHClBr<sub>2</sub> 0,37 µg/L , CHBr<sub>3</sub> 0,92µg/L.

Si clasificamos los valores de trihalometanos obtenidos en 2006 en tres categorías, menores de 100 µg/L, de 100-150 µg/L y mayores de 150µg/L, 65 muestras (un 86.7%) se encuentran en el primer intervalo; en el segundo intervalo tendríamos 9 muestras, un 13.3%**(Gamonal y Hoyo de Pinares en la provincia de Ávila), (ETAP Villarcayo en Burgos), (Ciudad Rodrigo y Vilarsec de los Reyes en Salamanca), (Mancomunidad tierras de Adaja en Valladolid) y (Benavente y Sayagua en Zamora)**. Una muestra cuyo valor fue de 150 µg/L **(ETAP San Isidro en Valladolid)** que corresponde a 1.3% de total y ninguna por encima de ese valor.

## 6.1.2. Segunda Campaña: 2007

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
Etap Arévalo	27/08/2007	78	15	<LD	ND	93	0.51
	05/11/2007	72	21	2	ND	95	0,61
Etap Ávila	27/08/2007	34	2	< LD	ND	36	0.46
	05/11/2007	55	8	<LD	ND	63	0.32
Cebberos	27/08/2007	43	<LD	ND	ND	43	0.20
	05/11/2007	38	<LD	ND	ND	38	0.13
El Barraco	27/08/2007	50	2	ND	ND	52	0.62
	05/11/2007	13	<LD	ND	ND	13	0.04

**Tabla 10: Ávila.** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$ .

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
Aranda del Duero	27/08/2007	< LD	< LD	< LD	ND	0	0.00
	05/11/2007	<LD	<LD	<LD	<LD	0	0.00
Etap Burgos	27/08/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	0	0.00
	05/11/2007	<LD	<LD	<LD	ND	0	0.00
Medina del Pomar	27/08/2007	105	27	4	< LD	136	0.84
	05/11/2007	54	8	<LD	ND	62	0.31
Villarcayo	27/08/2007	94	6	< LD	ND	100	0.41
	05/11/2007	67	7	<LD	ND	74	0.34
Briviesca	27/08/2007	-	-	-	-	-	-
	05/11/2007	54	11	<LD	ND	65	0.36

**Tabla 11: Burgos.** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$ .

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
Astorga	03/09/2007	24	7	<LD	ND	31	0.20
	16/10/2007	14	4	<LD	ND	18	0.11
Fabero	03/09/2007	10	<LD	ND	ND	10	0.03
	16/10/2007	12	<LD	ND	ND	12	0.04
La Bañesa	03/09/2007	20	3	<LD	ND	23	0.12
	16/10/2007	7	<LD	<LD	ND	7	0.02
Etap León	03/09/2007	26	ND	<LD	ND	26	0.09
	16/10/2007	29	2	<LD	ND	31	0.10
Ponferrada	03/09/2007	16	<LD	ND	ND	16	0.05
	16/10/2007	12	2	<LD	ND	12	0.04
Torreno	03/09/2007	24	<LD	ND	ND	24	0.08
	16/10/2007	11	<LD	ND	ND	11	0.04
Villabino	03/09/2007	17	<LD	ND	ND	17	0.06
	16/10/2007	12	<LD	ND	ND	12	0.04

**Tabla 12: León.** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
ETAP Palencia	04/09/2007	41	7	<LD	ND	48	0.25
	17/10/2007	25	6	<LD	ND	31	0.18
Venta de Baños	04/09/2007	88	28	<LD	ND	121	0.81
	17/10/2007	55	23	6	ND	84	0.63

**Tabla 13: Palencia.** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
Alba de Tormes	18/09/2007	107	8	<LD	ND	115	0.49
	17/10/2007	107	3	ND	ND	110	0.41
Ciudad Rodrigo	18/09/2007	48	10	<LD	<LD	58	0.33
	17/10/2007	36	6	<LD	ND	42	0.22
Guijuelo	18/10/2007	85	5	<LD	ND	90	0.37
	17/10/2007	50	3	<LD	ND	53	0.22
Etap Salamanca	18/09/2007	43	3	<LD	ND	46	0.19
	17/10/2007	32	<LD	ND	ND	32	0.11
Vitigudino	18/09/2007	90	23	2	ND	115	0.70
	17/10/2007	50	16	<LD	ND	66	0.43

**Tabla 14: Salamanca.** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
ETAP Fuente Mojón	28/08/2007	5	<LD	ND	ND	5	0.02
	22/10/2007	3	<LD	ND	ND	3	0.01
Mancomunidad Eresma	28/08/2007	71	26	4	ND	101	0.71
	22/10/2007	46	21	4	ND	71	0.54
ETAP Segovia	28/08/2007	86	7	<LD	ND	93	0.40
	22/10/2007	73	8	<LD	ND	81	0.38

**Tabla 15: Segovia.** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$

SORIA							
Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
ETAP Soria	29/08/2007	15	4	<LD	<LD	19	0.12
	22/10/2007	27	4	<LD	ND	31	0.16

**Tabla 16: Soria.** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
AGB-Medina de Rioseco	17/09/2007	13	<LD	<LD	ND	13	0.04
	29/10/2007	11	5	<LD	ND	16	0.12
Cigales	17/09/2007	22	2	ND	ND	24	0.14
	29/10/2007	56	8	ND	ND	64	0.41
ETAP Eras	17/09/2007	54	10	<LD	ND	64	0.35
	29/10/2007	25	7	<LD	ND	32	0.20
ETAP-San Isidro	17/10/2007	81	33	9	<LD	123	0.91
	29/10/2007	35	19	5	ND	59	0.48
Laguna del Duero	17/09/2007	67	29	8	<LD	104	0.79
	29/10/2007	41	24	7	ND	72	0.61
Mancomunidad Villalón	17/09/2007	34	13	2	<LD	49	0.49
	29/10/2007	71	13	<LD	ND	84	0.57
Mancomunidad Tierras de Adaja	17/09/2007	32	13	2	ND	47	0.34
	29/10/2007	47	21	3	ND	71	0.54

**Tabla 17: Valladolid:** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$

Población/Punto de muestreo	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
Benavente	17/09/2007	2	12	38	41	93	1.00
	29/10/2007	< LD	3	21	33	57	0,59
Sayagua	17/09/2007	ND	ND	ND	ND	0	0.00
	29/10/2007	ND	ND	ND	ND	0	0.00
Etap Zamora	17/09/2007	48	23	8	ND	79	0.62
	29/10/2007	40	20	7	<LD	67	0.54

**Tabla 18: Zamora.** En rojo valores de THMs superiores a  $100 \mu\text{g/L}$



Valor Paramétrico según RD 140/2003: 150 µg/L para la suma de los 4 trihalometanos (CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>Br, CHClBr<sub>2</sub> y CHBr<sub>3</sub>) hasta 31/12/2008.

No se establece valor paramétrico individual.

Valor Guía (VG) según OMS (2004): CHCl<sub>3</sub> µg/L 200, CHCl<sub>2</sub>Br µg/L 60, CHClBr<sub>2</sub> 100 µg/L, CHBr<sub>3</sub> 100 µg/L

Expresión Fraccionaria según OMS (2004):

$$\frac{C_{CHCl_3}}{VG_{CHCl_3}} + \frac{C_{CHCl_2Br}}{VG_{CHCl_2Br}} + \frac{C_{CHClBr_2}}{VG_{CHClBr_2}} + \frac{C_{CHBr_3}}{VG_{CHBr_3}} \leq 1$$

Limites de detección: CHCl<sub>3</sub> µg/L 0,53, CHCl<sub>2</sub>Br 0,91 µg/L, CHClBr<sub>2</sub> 0,37 µg/L, CHBr<sub>3</sub> 0,92 µg/L.

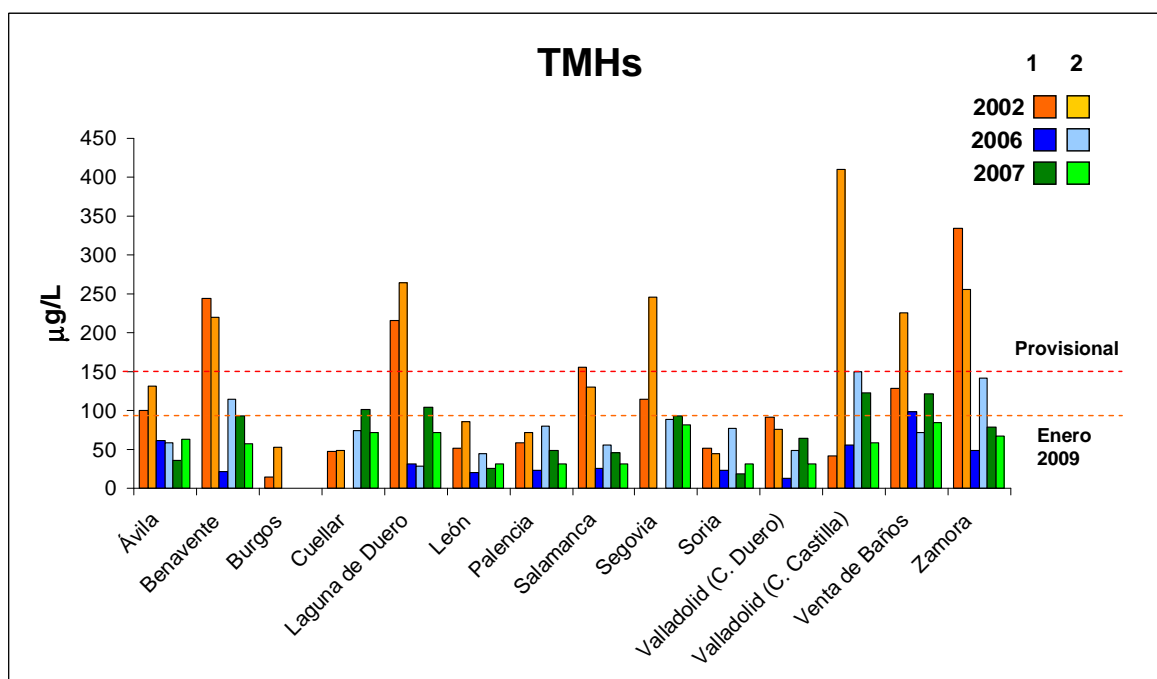
Si clasificamos los valores de trihalometanos del año 2007 en tres categorías, menores de 100 µg/L, de 100-150 µg/L y mayores de 150 µg/L, 62 muestras (un 87.3%) se encuentran en el primer intervalo, en el segundo intervalo tendríamos 9 muestras (un 12.7%), y no se registró ninguna por encima de 150 µg/L. Así en ningún caso se incumplió el límite provisional de 150 µg/L. Así pues, se rebasó el futuro límite de 100 µg/L en las siguientes poblaciones: **(Alba de Tormes y Vitigudino en Salamanca), (Medina del Pomar y Villarcayo en Burgos), (Venta de Baños en Palencia), (Mancomunidad Eresma en Segovia), (San Isidro y Laguna del Duero en Valladolid)**. Si atendemos a la precisión del método (RSD = 10,6 -36,9%), en el nivel de medida más alto la RSD es de 10,6% por lo que sólo podría certificarse que sobrepasan el futuro límite aquellos valores superiores a 110 mg/L, que fueron sólo cuatro y lo hacen en poca medida.

Con el propósito de conocer la evolución, hemos compuesto la siguiente tabla con los valores de 2006 y 2007 nuestros y los obtenidos en 2002 por García-Villanova *et al.* (2010) para la misma época del año. La tabla 20 muestra los valores obtenidos en las tres campañas, con tonos rojos para los valores superiores a 100 µg/L

Total Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				
Población/Punto de muestreo	Año 2002	Población/Punto de muestreo	Año 2006	Año 2007
Ávila	100	ETAP nueva Ávila	61	36
			94	63
	131	ETAP vieja Ávila	41	-
			58	-
Burgos	15	Burgos (Arlazón)	0	0
	53		0	0
León	52	León	20	26
			14	11
	86		44	31
Palencia	59	Palencia	23	48
	71		80	31
Venta de Baños	129	Venta de Baños	99	121
	226		71	84
Salamanca	156	Salamanca	26	46
	130		56	32
Segovia	114	Segovia	-	93
	246		89	81
Cuellar	47	Cuellar	-	101
	49		74	71
Soria	52	Soria	23	19
	44		77	31
Valladolid (Eras)	91	Valladolid (Eras)	13	64
	76		48	32
Valladolid (Isidro)	42	Valladolid (Isidro)	56	123
	410		150	59
Laguna Duero	216	Laguna del Duero	31	104
	265		28	72
Zamora	335	Zamora	49	79
	256		142	67
Benavente	244	Benavente	21	93
	220		114	57

**Tabla: 20.** Concentración de trihalometanos totales en dos muestras tomadas a mediados del verano (primer valor) y principio de otoño (segundo valor), correspondientes a los años 2002, 2006 y 2007.

Comparándose estos resultados informados en el año 2002, con los nuestros obtenidos en los años 2006 y 2007, se observa un considerable descenso en los valores de THMs. Se comprueba que de forma general el porcentaje de muestras que superan los 150  $\mu\text{g/L}$  bajó de forma importante del año 2002 al 2006, manteniéndose en el 2007. Prácticamente ocurre lo mismo para las muestras que están entre 100 y 150  $\mu\text{g/L}$ . Dentro de las muestras que están entre 0 a 100  $\mu\text{g/L}$  se registran oscilaciones en los valores. Se concluye que hubo un descenso general en los valores de THMs en todas las poblaciones, en algunas de forma muy acusada. Todo ello, junto con los límites para esta fecha y futuro (a partir de enero de 2009) se muestra en la siguiente gráfica.



**Figura 1:** Evolución de los niveles de trihalometanos en 14 poblaciones de Castilla y León a través de los años 2002, 2006, 2007. Observándose las diferencias entre los tonos rojos y naranjas del año 2002, que frecuentemente sobrepasan los límites provisional (150  $\mu\text{g/L}$ ) y definitivo (100  $\mu\text{g/L}$ ), y los azules y verdes de 2006 y 2007.

### 6.1.3. Tercera Campaña: 2008

Cómo referido anteriormente, el estudio de 2008, se realizó sobre 60 poblaciones en los meses de Agosto (1er muestreo) y Septiembre (2º muestreo). La codificación de las muestras en esta campaña, dificultó conocer la evolución de cada población más allá de los años anteriores. Sin embargo, los valores obtenidos en esta campaña, fueron aún más bajos que las dos anteriores, cuando 100% de las muestras ya cumplen con el límite actual de 100 µg/L.

Código de Muestra	Fecha muestreo	Trihalometanos (µg/L)				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> Br	CHClBr <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>		
T08001	18/08/2008	35	<LD	ND	ND	35	0.12
T08007	22/09/2008	35	<LD	ND	ND	35	0.12
T08002	18/08/2008	27	< <LD	ND	ND	27	0.09
T80008	22/09/2008	22	<LD	ND	ND	22	0.07
T08003	18/08/2008	49	4	ND	ND	53	0.23
T80009	22/09/2008	56	6	ND	ND	62	0.29
T08004	18/08/2008	35	<LD	<LD	ND	35	0.12
T08010	22/09/2008	27	<LD	ND	ND	27	0.09
T08005	18/08/2008	24	3	<LD	ND	27	0.13
T08011	22/09/2008	31	7	<LD	ND	38	0.22
T08006	18/08/2008	76	6	ND	ND	82	0.35
T08012	22/09/2008	31	<LD	ND	ND	19	0.10

**Tabla 21: Ávila**

Código de Muestra	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
T08103	20/08/2008	ND	<LD	<LD	ND	0	0.00
T08112	23/09/2008	ND	<LD	<LD	ND	0	0.00
T08104	20/08/2008	<LD	<LD	<LD	ND	0	0.00
T08113	23/09/2008	ND	<LD	2	<LD	2	0.02
T08105	20/08/2008	34	3	ND	ND	37	0.16
T08114	23/09/2008	58	8	<LD	ND	66	0.33
T08106	20/08/2008	<LD	<LD	ND	ND	0	0.00
T08115	23/09/2008	<LD	<LD	ND	ND	0	0.00
T08107	20/08/2008	16	2	<LD	ND	18	0.09
T08116	23/09/2008	5	4	<LD	ND	9	0.08
T08108	20/08/2008	ND	ND	<LD	ND	0	0.00
T08117	23/09/2008	ND	<LD	<LD	ND	0	0.00
T08109	20/08/2008	16	10	2	ND	28	0.06
T08118	23/09/2008	22	6	<LD	ND	28	0.17
T08110	20/08/2008	16	6	<LD	ND	22	0.15
T08119	23/09/2008	22	6	<LD	ND	28	0.17
T08111	20/08/2008	<LD	<LD	<LD	ND	0	0.00
T08120	23/09/2008	ND	<LD	<LD	ND	0	0.00

Tabla 22. Burgos

Código de Muestra	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
T08049	13/08/2008	10	<LD	ND	ND	10	0.03
T08060	17/09/2008	4	<LD	ND	ND	4	0.01
T08050	13/08/2008	6	<LD	ND	ND	6	0.02
T08061	17/09/2008	9	<LD	ND	ND	9	0.03
T08051	13/08/2008	11	<LD	ND	ND	11	0.04
T08061-II	17/09/2008	13	<LD	ND	ND	13	0.04
T08051-II	13/08/2008	6	<LD	ND	ND	6	0.02
T08062	17/09/2008	ND	ND	ND	ND	0	0.00
T08052	13/08/2008	<LD	<LD	ND	ND	0	0.00
T08063	17/09/2008	ND	ND	ND	ND	0	0.00
T08053	13/08/2008	ND	ND	ND	ND	0	0.00
T08064	17/09/2008	ND	ND	ND	ND	0	0.00
T08054	13/08/2008	ND	ND	ND	ND	0	0.00
T08065	17/09/2008	5	<LD	<LD	ND	5	0.02
T08055	13/08/2008	4	<LD	<LD	ND	4	0.01
T08066	17/09/2008	14	1	ND	ND	15	0.06
T08056	13/08/2008	16	<LD	ND	ND	16	0.05
T08067	17/09/2008	30	3	<LD	ND	33	0.15
T08057	13/08/2008	11	<LD	<LD	ND	11	0.04
T08068	17/09/2008	5	<LD	ND	ND	5	0.02
T08058	13/08/2008	10	<LD	ND	ND	10	0.03
	17/09/2008	-	-	-	-	-	-

Tabla 23. León

Código de Muestra	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
T08069	11/08/2008	45	8	<LD	ND	53	0.28
T08073	15/09/2008	18	2	<LD	ND	20	0.09
T08070	11/08/2008	56	27	9	ND	92	0.73
T08074	15/09/2008	18	1	ND	ND	19	0.08
T08071	11/08/2008	10	<LD	ND	ND	10	0.03
T08075	15/09/2008	59	20	2	ND	81	0.55
T08072	11/08/2008	42	6	<LD	ND	48	0.24
T08076	15/09/2008	31	4	<LD	ND	35	0.17

Tabla 24: Palencia

Código de Muestra	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
T08085	20/08/2008	18	2	<LD	ND	20	0.09
T08094	17/09/2008	49	12	1	<LD	62	0.37
T08086	20/08/2008	42	<LD	ND	ND	42	0.14
T08095	17/09/2008	51	2	ND	ND	53	0.20
T08087	20/08/2008	33	1	ND	ND	34	0.13
T08096	17/09/2008	41	3	ND	ND	44	0.19
T08088	20/08/2008	28	1	ND	ND	29	0.11
T08097	17/09/2008	39	5	ND	ND	44	0.21
T08089	20/08/2008	19	10	<LD	ND	29	0.23
T08098	17/09/2008	41	18	2	ND	61	0.46
T08090	20/08/2008	3	<LD	ND	ND	3	0.01
T08099	17/09/2008	30	7	2	<LD	39	0.24
T08091	20/08/2008	15	<LD	ND	ND	15	0.05
T08100	17/09/2008	29	2	<LD	ND	31	0.13
T08092	20/08/2008	41	1	ND	ND	42	0.15
T08101	17/09/2008	63	4	ND	ND	31	0.28
T08093	20/08/2008	9	<LD	ND	ND	9	0.03
T08102	17/09/2008	3	<LD	ND	ND	3	0.01

Tabla 25: Salamanca



Código de Muestra	Fecha muestreo	Trihalometanos (µg/L)				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> Br	CHClBr <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>		
T08025	12/08/2008	<LD	<LD	ND	ND	0	0.00
T08031	18/09/2008	ND	<LD	<LD	ND	0	0.00
T08026	12/08/2008	17	<LD	ND	ND	17	0.06
T08032	18/09/2008	18	<LD	<LD	ND	18	0.06
T08027	12/08/2008	10	3	<LD	ND	13	0.08
T08033	18/09/2008	36	<LD	ND	ND	36	0.12
T08028	12/08/2008	1	3	ND	ND	4	0.05
T08034	18/09/2008	<LD	<LD	ND	ND	0	0.00
T08029	12/08/2008	49	4	ND	ND	53	0.23
T08035	18/09/2008	38	3	ND	ND	41	0.18
T08030	12/08/2008	14	4	<LD	ND	18	0.11
T08036	18/09/2008	53	10	<LD	ND	63	0.34

Tabla 26: Soria

Código de Muestra	Fecha muestreo	Trihalometanos (µg/L)				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> Br	CHClBr <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>		
T08077	12/08/2008	39	18	1	<LD	58	0.44
T08081	15/09/2008	27	4	ND	ND	31	0.16
T08078	12/08/2008	57	10	<LD	ND	67	0.36
T08082	15/09/2008	40	20	2	ND	62	0.49
T08079	12/08/2008	76	5	ND	ND	81	0.34
T08083	15/09/2008	77	8	ND	ND	85	0.39
T08080	12/08/2008	4	<LD	ND	ND	4	0.01
T08084	15/09/2008	7	<LD	ND	ND	7	0.02

Tabla 27: Segovia

Código de Muestra	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$		
T08013	21/08/2008	34	10	<LD	ND	44	0.28
T08019	26/09/2008	36	10	<LD	ND	46	0.29
T08014	21/08/2008	55	24	6	ND	85	0.64
T08020	26/09/2008	40	15	<LD	ND	55	0.38
T08015	21/08/2008	51	24	7	ND	82	0.64
T08021	26/09/2008	36	13	<LD	ND	49	0.34
T08016	21/08/2008	46	11	<LD	ND	57	0.34
T08022	26/09/2008	<LD	<LD	<LD	ND	0	0.00
T08017	21/08/2008	33	13	<LD	ND	46	0.33
T08023	26/09/2008	27	14	<LD	ND	41	0.32
T08018	21/08/2008	4	<LD	ND	ND	4	0.01
T08024	26/09/2008	18	2	<LD	ND	20	0.09

Tabla 28: Valladolid

Código de Muestra	Fecha muestreo	Trihalometanos (µg/L)				TOTALES	Expresión. frac. OMS
		CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> Br	CHClBr <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>		
T08037	21/08/2008	39	21	12	<LD	72	0.60
T08043	18/09/2008	28	17	9	<LD	54	0.47
T08038	12/08/2008	<LD	ND	ND	ND	0	0.00
T08044	18/09/2008	ND	ND	ND	5	5	0.05
T08039	12/08/2008	<LD	<LD	ND	ND	0	0.00
T08045	18/09/2008	ND	ND	ND	<LD	0	0.00
T08040	12/08/2008	<LD	<LD	ND	ND	0	0.00
T08046	18/09/2008	ND	8	27	23	58	0.63
T08041	12/08/2008	<LD	<LD	<LD	8	8	0.08
T08047	18/09/2008	ND	ND	ND	ND	0	0.00
T08042	12/08/2008	<LD	ND	ND	ND	0	0.00
T08048	18/09/2008	ND	ND	ND	ND	0	0.00

Tabla 29: Zamora

Valor Paramétrico según RD 140/2003: 150 µg/L para la suma de los 4 trihalometanos (CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>Br, CHClBr<sub>2</sub> y CHBr<sub>3</sub>) hasta 31/12/2008.

No se establece valor paramétrico individual.

Valor Guía (VG) según OMS (2004): CHCl<sub>3</sub> µg/L200, CHCl<sub>2</sub>Br µg/L60, CHClBr<sub>2</sub> 100 µg/L, CHBr<sub>3</sub> 100 µg/L

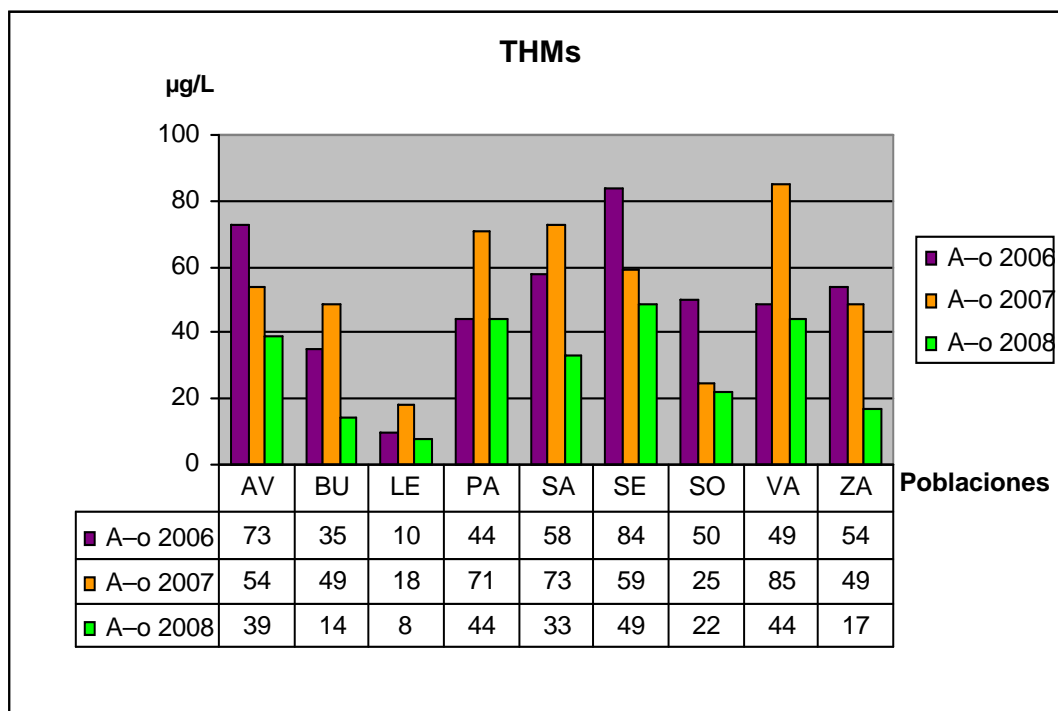
Expresión Fraccionaria según OMS (2004):

$$\frac{C_{CHCl_3}}{VG_{CHCl_3}} + \frac{C_{CHCl_2Br}}{VG_{CHCl_2Br}} + \frac{C_{CHClBr_2}}{VG_{CHClBr_2}} + \frac{C_{CHBr_3}}{VG_{CHBr_3}} \leq 1$$

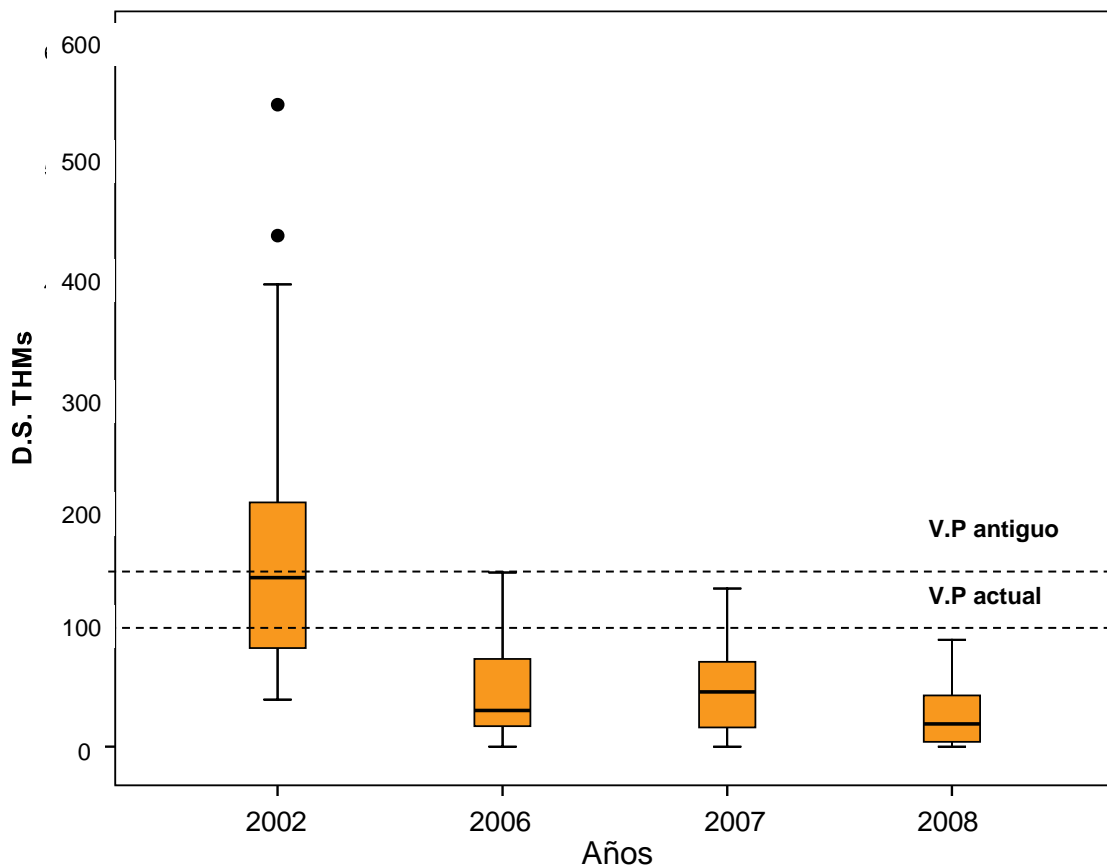
Limites de detección: CHCl<sub>3</sub> µg/L0,53, CHCl<sub>2</sub>Br 0,91µg/L, CHClBr<sub>2</sub>0,37 µg/L, CHBr<sub>3</sub> 0,92µg/L.

Los resultados obtenidos en el año 2008, muestran que ninguna de las 120 muestras analizadas alcanzó el valor paramétrico de 100µg/L. Los valores medio e máximo para el primer y segundo muestreo fueron 26µg/L y 92µg/L, 27µg/L y 85µg/L respectivamente. De la observación retrospectiva se deduce que se ha producido una notable disminución de los niveles de THMs en las poblaciones, algunas de ellas con aguas brutas de alta tendencia a su formación, lo que sin duda se debe atribuir a la introducción de modificaciones en el diseño y explotación de las plantas potabilizadoras con vistas al cumplimiento de la legislación, que a partir de Enero de 2009 ya obligó a no sobrepasar el valor de 100 µg/L.

A pesar de la limitación introducida por la codificación de las muestras en el año 2008, hemos podido construir un gráfico con la evolución de los valores medios por provincia.



**Figura 2:** Evolución de los valores de THMs por provincias campañas 2006, 2007 y 2008.



**Figura 3:** Box-plot representación de las concentraciones de THMs en los Sistemas de Distribución (DS) a través de los años de estudio. 2006, 2007, 2008 comparados al año 2002. Valores atípicos se indican con puntos.

En el año 2002 el estudio se realizó entre los meses de mayo y noviembre sobre unilimitado número de muestras (9 y 14 poblaciones de las nueve capitales de provincia), a fin de investigar los factores que afectan a la producción de THMs (estaciones del año, temperatura, pH, características del agua y condiciones operacionales). Entre los años 2006 a 2008 se analizó una mayor cantidad de muestras, 36 sistemas de distribución en los años 2006 y 2007 (72 determinaciones cada año) y 60 sistemas de distribución en el año 2008 (120 determinaciones), pero el estudio se limitó a una monitorización. Las muestras se tomaron en el sistema de distribución, en el periodo de generación de THMs generalmente observados (una muestra en agosto y otra en meados de septiembre).

La figura 3 expresa el cambio en el perfil de los THMs entre los años 2002 a 2008, donde los enormes valores atípicos del año 2002 dan lugar a valores más moderados en los años siguientes. Es digno de nota, que en los años 2006, 2007, 2008

todos ellos cumplían con el límite legal de 150 µg/L en vigor hasta el año 2009. Así vemos como los valores medios de 163 µg/L en el año 2002, son sustituidos por valores mucho más bajos entre 30 y 57µg/L en los últimos 3 años de estudio.

## 6.2. EXPLORACIÓN DE TRIHALOMETANOS EN PISCINAS INTERIORES

Código de Muestra	Fecha muestreo	Trihalometanos (µg/L)				TOTALES
		CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> Br	CHClBr <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>	
T09001	20/05/2009	18	ND	ND	ND	18
T09002	20/05/2009	5	<LD	ND	ND	5
T09003	20/05/2009	23	<LD	ND	ND	23
T09004	20/05/2009	20	1	ND	2	23
T09005	20/05/2009	60	16	ND	9	84
T09006	20/05/2009	6	<LD	ND	ND	6
T09007	20/05/2009	5	<LD	ND	ND	5
T09008	20/05/2009	15	<LD	ND	ND	15
T09009	20/05/2009	13	<LD	ND	3	16
T09010	27/05/2009	13	<LD	ND	<LD	13
T09011	27/05/2009	5	<LD	ND	ND	5
T09012	27/05/2009	7	<LD	ND	<LD	7
T09013	27/05/2009	27	<LD	ND	ND	27
T09014	27/05/2009	5	ND	<LD	ND	5
T09015	27/05/2009	8	<LD	ND	ND	8
T09016	27/05/2009	7	<LD	ND	<LD	7
T09017	27/05/2009	6	<LD	ND	<LD	6
T09018	21/05/2009	58	21	ND	ND	79
T09019	21/05/2009	15	<LD	ND	<LD	15
T09020	21/05/2009	9	1	1	ND	11
T9021	21/05/2009	14	<LD	3	<LD	17
T09022	20/05/2009	40	23	4	8	76
T09023	20/05/2009	ND	<LD	12	52	64
T09024	20/05/2009	102	ND	ND	ND	102

Código de Muestra	Fecha muestreo	Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ )				TOTALES
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$	
T09025	20/05/2009	12	1	ND	1	14
T09026	20/05/2009	15	<LD	ND	<LD	15
T09027	20/05/2009	ND	<LD	5	65	70
T09028	27/05/2009	11	ND	ND	ND	11
T09029	27/05/2009	106	10	ND	11	127
T09030	27/05/2009	10	<LD	ND	ND	10
T09031	27/05/2009	13	<LD	ND	<LD	13
T09032	27/05/2009	5	<LD	ND	ND	5
T09033	27/05/2009	8	<LD	ND	ND	8
T09034	25/05/2009	12	<LD	ND	<LD	12
T09035	25/05/2009	11	<LD	ND	ND	11
T09036	25/05/2009	6	<LD	ND	ND	6
T09037	25/05/2009	13	<LD	ND	ND	13
T09038	27/05/2009	5	<LD	ND	ND	5
T09039	27/05/2009	5	<LD	ND	ND	5
T09040	27/05/2009	14	<LD	ND	<LD	14
T09041	27/05/2009	8	<LD	ND	<LD	8
T09042	27/05/2009	10	<LD	ND	ND	10
T09043	27/05/2009	8	<LD	ND	<LD	8
T09044	19/05/2009	7	<LD	ND	<LD	7
T09045	19/05/2009	13	5	11	4	33

**Tabla 30.** Concentración de THMs en piscinas públicas interiores de Castilla y León (mayo/2009).

Aunque se trata de una medida única y puntual, el número de piscinas públicas de interior **analizadas es de 45**, suficiente para valorar el resultado.

El procedimiento habitual en estas instalaciones es el de aprovechar el agua de la red de distribución municipal y clorar de nuevo para mantener un residual libre por encima de 0.6 mg/L, normalmente hasta 1.5 mg/L, para un pH entre 7.2-7.8. Lo normal es que este cloro ya encuentre poca materia orgánica disuelta con la que reaccionar,



salvo que la actividad de los bañistas o el propio diseño de la instalación introduzcan permanentemente mucha materia orgánica. Por ello, el valor de THMs apenas debiera incrementarse.

De los **bajos valores obtenidos** se deduce que fue así en general. Aunque la normativa de piscinas no contempla límite para THMs, se puede observar que sólo dos de ellas están en torno o por encima de 100 µg/L. Resulta interesante valorar las especies presentes, a la luz de la vía de exposición mayoritaria en este caso, la inhalación. Los puntos de ebullición de los THMs van en aumento desde los 62°C de cloroformo hasta los 150°C de bromoformo. Por tanto, **el más volátil, cloroformo**, será el que más fácilmente pasará al organismo por vía inhalatoria. Y éste resulta ser con gran diferencia **el más abundante o el único en 34 de las 45 piscinas**.

### **6.3. MONITORIZACIÓN DE BROMATO, CLORITO Y CLORATO EN AGUAS POTABILIZADAS**

Se desarrolló en dos campañas en sendos años sucesivos. Este fue el primer trabajo que de forma extensiva se realiza sobre estos tres aniones en las aguas potabilizadas de Castilla y León. Así pues, tratándose de un estudio preliminar y exploratorio, en el año 2007, se ha analizado una sola muestra de cada una de las 263 poblaciones elegidas en el agua potabilizada mientras que en la segunda etapa en el año 2008 se realizó sobre 208 poblaciones pero también se investigó en qué medida los reactivos de hipoclorito contienen bromato clorito y clorato y en qué medida son incorporados al agua.

#### **6.3.1. Primera Campaña: Otoño, 2007**

<b>Población/muestra</b>	<b>Bromato (µg/L)</b>	<b>Clorito (µg/L)</b>	<b>Clorato (µg/L)</b>
Arenas de S.Pedro	38	3	273
Arenas de S.Pedro	3	2	334
Árevalo	23	45	ND
Árevalo (Polígono)	ND	ND	ND
Barco de Ávila	26	4	279
Bohoyo	41	2	81
Burgohondo	24	2	ND
Cantadela	31	3	360
Cardeñosa	14	2	681
Casavieja	27	2	521
Cebreros	21	3	792
El Barraco	22	2	251
El Fresno	11	2	ND
El Mirón	ND	ND	ND
El Tiemblo	21	7	517
Fontiveros	5	2	98
Hoyo de Pinares	23	45	ND
Hoyos del Espino	37	2	220
La Adrada	38	2	104
La Horcajada	17	8	ND
Madrigal de Altas	ND	ND	61
Navalmoral de la S.	34	ND	33
Navarredonda Gredos	30	ND	ND
Piedralves	29	ND	ND
Pihedrahita	18	4	600
S.Bartolome	34	3	858
S.M. del Berrocal	21	ND	508
S.Pedro del Arroyo	ND	ND	83
Sotillo de Adrada	29	ND	266
Tiñosillos	5	2	98

**Tabla 31: Ávila**

**ND:** no detectado; En **rojo** o **amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; en **amarillo**, los valores del clorito y clorato superiores a 700 $\mu\text{g/L}$ .

Población/muestra	Bromato ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorito ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorato ( $\mu\text{g/L}$ )
Aranda del Duero	ND	ND	48
Arcos de Llana	43	ND	452
Belorado	ND	ND	ND
Briviesca	4	4	ND
Burgos	15	2	ND
Carcedo de Burgos	21	ND	ND
Cardeñadizo	21	ND	ND
Cardeñajimeno	24	ND	ND
Cerezo del Río	ND	ND	ND
Esp. de los Monteros	18	2	ND
Gumiel de Izan	ND	ND	95
La Pbla de Arganzón	ND	ND	ND
Lerma	ND	ND	178
Medina de Pomar	ND	ND	ND
Melgar de Fernamental	28	ND	245
Miranda de Ebro	ND	ND	ND
Oña	ND	2	ND
Pradoluengo	16	ND	ND
Quintana M. Galíndez	ND	ND	ND
Quintanar de la Sierra	49	ND	ND
Salas de los Infantes	ND	ND	69
Sasamón	ND	3	ND
Torresandino	10	ND	69
Trespaderne	ND	ND	ND
Valle de Losa	ND	ND	ND
Valle de Mena	ND	ND	ND
Villadiego	ND	ND	ND
Villafr. de M. de Oca	7	ND	ND
Villalmanzo	32	ND	ND
Vilvest del P Campos	ND	ND	142
Vilvest.del Pinar Vibora	ND	ND	79

**Tabla 32: Burgos.**

**ND:** no detectado; En **rojo** o **amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; en **amarillo**, los valores del clorito y clorato superiores a 700  $\mu\text{g/L}$ .

Población (Toma de muestra)	Bromato ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorito ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorato ( $\mu\text{g/L}$ )
Astorga	35	3	ND
Benbibre	28	2	ND
Bernavides de Órbigo	26	3	ND
Boñar	26	ND	20
Cacabelos	31	2	ND
Carbajal de la Lengua	25	ND	ND
Carboalles de Abajo	33	2	ND
Carrizo de la Ribera	26	ND	ND
Cistierna	26	2	ND
Fabero	47	ND	ND
Hospital de Órbigo	19	ND	ND
La Bañeza	21	4	ND
La Robla	21	ND	22
Laguna de Negrillos	2	ND	ND
Mansilla de las Mulas	22	ND	ND
Navatejera	33	ND	37
Ponferrada	33	ND	ND
Sahagún	2	ND	ND
San Justo de la Vega	20	2	ND
Sta María del Páramo	22	ND	ND
Toreno	ND	ND	139
Trobajo del Camino	ND	ND	57
Valderas	ND	2	63
Valencia de D. Juan	ND	2	366
Veguellina de Órbigo	ND	3	115
Villablino	ND	2	58
Villafranca del Bierzo	ND	4	265
Villamañán	9	2	ND
Villaobispo de Regeras	ND	ND	139
Villaseca de Laciana	29	ND	ND

**Tabla 33: León**

**ND:** no detectado; En **rojo** o **amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; en **amarillo**, los valores del clorito y clorato superiores a 700  $\mu\text{g/L}$ .

Población (Toma de muestra)	Bromato ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorito ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorato ( $\mu\text{g/L}$ )
Aguilar de Campoo	ND	3	160
Alar del Rey	3	4	ND
Ampudia	ND	3	ND
Amusco	5	ND	ND
Astudillo	ND	ND	ND
Autillo de Campos	4	4	ND
Baltanás	ND	9	ND
Becerril de Campos	11	6	ND
Carrion de los Condes	13	3	ND
Cervera de Pisuerga	13	ND	ND
Cisneros	ND	ND	ND
Dueñas	7	4	ND
Fromista	4	4	ND
Fuentes de Nava	10	3	ND
Grijota	8	4	ND
Guardo	21	2	ND
Herrera de Pisuerga	4	3	ND
Magaz de Pisuerga	ND	11	ND
Monzón de Campos	ND	6	ND
Osorno la Mayor	2	6	ND
Paredes de Nava	8	3	ND
Saldaña	12	2	ND
Tariego de Cerrato	ND	2	ND
Torquemada	ND	5	ND
Velilla del Rio Carrion	22	2	ND
Venta de Baños	ND	ND	ND
Villada	ND	ND	397
Villamuriel de Cerrato	7	4	ND
Villarramiel	4	ND	ND
Villoldo	7	2	ND

**Tabla 34: Palencia**

**ND:** no detectado; **En rojo o amarillo,** los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; **en amarillo,** los valores del clorito y clorato superiores a 700  $\mu\text{g/L}$ .

Población (Toma de muestra)	Bromato ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorito ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorato ( $\mu\text{g/L}$ )
Alba de Tormes	19	5	564
Aldeadavila	12	ND	657
Aldealengua	23	ND	139
Babilafuente	ND	ND	264
Bejar	32	ND	157
Cabrerizos	ND	ND	38
Campillo de Salvatierra	17	11	222
Cantagallo	25	ND	95
Cantalapiedra	ND	ND	30
Cantalpino	14	ND	91
Cepeda	24	ND	25
Ciudad Rodrigo	22	7	695
El Cubo de D. Sancho	7	ND	66
Endrinal de la Sierra	ND	ND	ND
Fuente de San Esteban	ND	ND	207
Funterroble Salvatierra	21	ND	62
Fuentes de Oñoro	ND	6	333
Guijuelo	21	8	981
Ledrada	ND	ND	531
Lumbrales	15	ND	774
Macotera	ND	ND	456
Martin Yeltes	ND	ND	629
Matilla de los Caños	ND	ND	394
Mogarraz	20	ND	242
Monterrubio de Armuña	ND	ND	167
Navasfrias	ND	ND	187
Peñacabalera	19	ND	445
Peñaranda	8	ND	ND
Pereña de la Ribera	18	ND	227
Puerto de Bejar	31	ND	40
Robliza de los cojos	ND	ND	831
Salamanca	20	ND	ND
San Miguel de Valero	ND	ND	ND
Sancti Spiritus	16	ND	284
Santa Marta de Tormes	18	ND	476
Sorihuela	ND	ND	524
Sotoserrano	30	ND	424
Trabanca	ND	ND	39
Villarino de los Aires	6	ND	236
Villoria	11	ND	54
Vilvestre	ND	ND	178
Vitigudino	14	8	485

**Tabla 35: Salamanca**

**ND:** no detectado; **En rojo o amarillo,** los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; **en amarillo,** los valores del clorito y clorato superiores a 700  $\mu\text{g/L}$ .

Población (Toma de muestra)	Bromato (µg/L)	Clorito (µg/L)	Clorato (µg/L)
Abades	1	2	ND
Ayllón (Manantial)	ND	ND	22
Ayllón (Sondeo)	7	ND	53
Cantalejo	ND	ND	ND
Cantilpalos	ND	ND	147
Carbonero el Mayor	ND	ND	ND
Coca (Sector I)	11	3	ND
Coca (Sector II)	27	ND	ND
Cuéllar	26	ND	ND
El Espinar	49	2	ND
La Lastrilla	ND	ND	158
Nava de la Asunción	6	4	ND
Navalmanzano	ND	ND	ND
Navas de Oro	15	ND	ND
Otero de Herreros	48	3	ND
Palazuelos de Eresma	ND	ND	205
San Ildefonso	49	3	ND
Segovia	ND	ND	140
Turégano	3	3	125
Villacastín ( Iberpistas)	ND	ND	ND

**Tabla 36: Segovia**

**ND:** no detectado; **En rojo o amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10 µg/L, respectivamente; **en amarillo**, los valores del clorito y clorato superiores a 700 µg/L.

Población (Toma de muestra)	Bromato (µg/L)	Clorito (µg/L)	Clorato (µg/L)
Agreda	6	2	ND
Almazán	ND	ND	ND
Arcos de Jalón	ND	ND	ND
Bayubas de Abajo	ND	ND	ND
Berlanga de Duero	ND	6	ND
Coaleda	25	ND	ND
El Burgo de Osma	ND	ND	ND
Garray	8	3	ND
Gomara	ND	4	ND
Langa de Duero	ND	ND	ND
Medinaceli	ND	2	ND
Morón de Almazan	ND	ND	65
Noviercas	4	ND	ND
San E. de Gormaz	ND	ND	ND
San L. de Yagüe	7	3	ND
San Pedro Manrique	10	ND	34
Santa María de Huerta	ND	ND	42
Serón de Nágima	ND	ND	ND
Soria	7	2	ND
Tardelcuende	ND	ND	ND

**Tabla 37: Soria**

**ND:** no detectado; En **rojo** o **amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10 µg/L, respectivamente; en **amarillo**, los valores del clorito y clorato superiores a 700 µg/L.

Población (Toma de muestra)	Bromato (µg/L)	Clorito (µg/L)	Clorato (µg/L)
Alaejos	ND	ND	368
Boecillo	ND	4	ND
Cabezón de Pisuegra	6	3	ND
Cigales	ND	4	ND
Cigüñuela	ND	ND	ND
Iscar	11	2	ND
Mayorga	ND	3	ND
Medina de Rioseco	ND	7	ND
Medina del Campo	ND	ND	ND
Nava del Rey	8	3	ND
Olmedo	ND	7	ND
Pedrajas de S. Esteban	11	3	ND
Peñañiel	ND	4	ND
Pequera de Duero	ND	6	ND
Quintanilla de Onésimo	ND	4	ND
Rueda	ND	8	ND
Santovenia	ND	5	ND
Sardón de Duero	ND	5	ND
Tordehumos	ND	ND	ND
Tordehumos,plza Iglesia	ND	ND	79
Tordesillas	ND	ND	104
Tudela de Duero	ND	ND	ND
Urb. Aldeamayor	ND	ND	ND
Valbuena de Duero	ND	ND	ND
Valdestillas	ND	ND	ND
Viana de Cega	ND	ND	ND
Villafrechós	ND	6	ND
Villalba de los Alcores	ND	ND	ND
Villalón de Campos	ND	ND	ND
Villanubla	ND	ND	ND

**Tabla 38: Valladolid**

**ND:** no detectado; En **rojo** o **amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10 µg/L, respectivamente; en **amarillo**, los valores del clorito y clorato superiores a 700 µg/L.



Población (Toma de muestra)	Bromato ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorito ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorato ( $\mu\text{g/L}$ )
Alcañices 1	43	ND	ND
Alcañices 2	35	ND	ND
Alcañices 3	9	ND	ND
Alcañices 4	ND	ND	449
Alcañices 5	ND	ND	682
Benavente 1	ND	ND	137
Benavente 2	3	ND	25
Benavente 3	2	4	189
Benavente 4	39	ND	47
Benavente 5	37	14	74
Benavente 6	22	ND	58
Benavente 7	28	ND	68
Corrales 1	14	ND	254
Corrales 2	26	ND	78
Corrales 3	ND	ND	279
Corrales 4	6	ND	122
Corrales 5	ND	ND	377
Sanabria 1	33	3	ND
Sanabria 2	34	4	ND
Sanabria 3	34	3	ND
Sanabria 4	33	ND	ND
Sanabria 5	38	ND	ND
Zamora 0	ND	ND	ND
Zamora 1	ND	ND	ND
Zamora 2	ND	ND	ND
Zamora 3	ND	ND	283
Zamora 4	ND	ND	441
Zamora 5	ND	ND	235
Zamora 6	ND	ND	639
Zamora 7	ND	ND	176

**Tabla 39: Zamora**

**ND:** no detectado; En **rojo** o **amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; en **amarillo**, los valores del clorito y clorato superiores a 700  $\mu\text{g/L}$ .

La tabla que se sigue resume los valores anómalos, de bromato, clorito y clorato en la campaña de 2007, es decir, por encima del límite legal antiguo de 25  $\mu\text{g/L}$  y el actual de 10  $\mu\text{g/L}$  y 700 $\mu\text{g/L}$  respectivamente.

Provincia	Población/muestra	Bromato (µg/L)	Clorito (µg/L)	Clorato (µg/L)
AV	Arenas de S.Pedro	38	3	273
AV	Árevalo (C.Urbano)	23	45	ND
AV	Barco de Ávila	26	4	279
AV	Bohoyo	41	2	81
AV	Burgohondo	24	2	ND
AV	Cantadela	31	3	360
AV	Cardeñosa	14	2	681
AV	Casavieja	27	2	521
AV	Cebreros	21	3	792
AV	El Barraco	22	2	251
AV	El Fresno	11	2	ND
AV	El Tiemblo	21	7	517
AV	Hoyo de Pinares	23	45	ND
AV	Hoyos del Espino	37	2	220
AV	La Adrada	38	2	104
AV	La Horcajada	17	8	ND
AV	Navalmoral de la Sierra	34	ND	33
AV	Navarredonda Gredo	30	ND	ND
AV	Piedralves	29	ND	ND
AV	Pihedrahita	18	4	600
AV	S.Bartolome	34	3	858
AV	S.M. del Berrocal	21	ND	508
AV	Sotillo de Adrada	29	ND	266
BU	Arcos de Llana	43	ND	452
BU	Burgos,red	15	2	ND
BU	Carcedo de Burgos	21	ND	ND
BU	Cardeñadijo	21	ND	ND
BU	Cardeñajimeno	24	ND	ND
BU	Espin. de los Monteros	18	2	ND
BU	Melgar Fernamental	28	ND	245
BU	Pradoluengo	16	ND	ND
BU	Quintanar de la Sierra	49	ND	ND
BU	Torresandino	10	ND	69
BU	Villalmanzo	32	ND	ND
LE	Astorga	35	3	ND
LE	Benbibre	28	2	ND
LE	Bernavides de Órbigo	26	3	ND
LE	Boñar	26	ND	20
LE	Cacaelos	31	2	ND
LE	Carbajal de la Lengua	25	ND	ND
LE	Benbibre	28	2	ND
LE	Bernavides de Órbigo	26	3	ND
LE	Boñar	26	ND	20
LE	Cacaelos	31	2	ND
LE	Carbajal de la Lengua	25	ND	ND
LE	Carboalles de Abajo	33	2	ND
LE	Carrizo de la Ribera	26	ND	ND
LE	Cistierna	26	2	ND
LE	Fabero	47	ND	ND

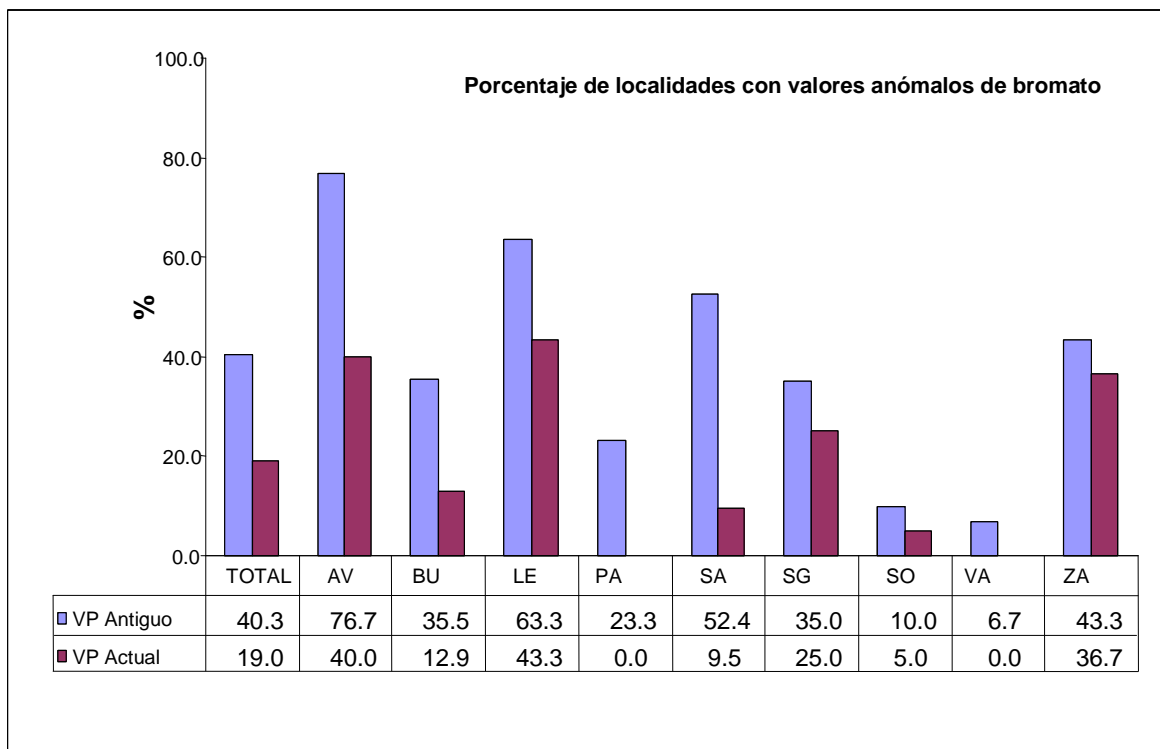
LE	Hospital de Órbigo	19	ND	ND
LE	La Bañeza	21	4	ND
LE	La Robla	21	ND	22
LE	Mansilla de las Mulas	22	ND	ND
LE	Navatejera	33	ND	37
LE	Ponferrada	33	ND	ND
LE	San Justo de la Vega	20	2	ND
LE	Sta María del Páramo	22	ND	ND
LE	Villaseca de Laciana	29	ND	ND
PA	Becerril de Campos	11	6	ND
PA	Carrion de los Condes	13	3	ND
PA	Cervera de Pisuerga	13	ND	ND
PA	Fuentes de Nava	10	3	ND
PA	Guardo	21	2	ND
PA	Saldaña	12	2	ND
PA	Velilla del Rio Carrion	22	2	ND
SA	Alba de Tormes	19	5	564
SA	Aldeadavila de la Ribera	12	ND	657
SA	Aldealengua	23	ND	139
SA	Bejar	32	ND	157
SA	Campillo de Salvatierra	17	11	222
SA	Cantagallo	25	ND	95
SA	Cantalpino	14	ND	91
SA	Cepeda	24	ND	25
SA	Ciudad Rodrigo	22	7	695
SA	Fuenterroble	21	ND	62
SA	Guijuelo	21	8	981
SA	Lumbrales	15	ND	774
SA	Mogarraz	20	ND	242
SA	Peñacabalera	19	ND	445
SA	Pereña de la Ribera	18	ND	227
SA	Puerto de Bejar	31	ND	40
SA	Robliza de los cojos	ND	ND	831
SA	Salamanca	20	ND	ND
SG	Coca (Sector I)	11	3	ND
SG	Coca (Sector II)	27	ND	ND
SG	Cuéllar	26	ND	ND
SG	El Espinar	49	2	ND
SG	Navas de Oro	15	ND	ND
SG	Otero de Herreros	48	3	ND
SG	San Ildefonso-La Granja	49	3	ND
SO	Covaleda	25	ND	ND
SO	San Pedro Manrique	10	ND	34
VA	Iscar	11	2	ND
VA	Pedrajas de S. Esteban	11	3	ND
ZA	Alcañices 1	43	ND	ND
ZA	Alcañices 2	35	ND	ND
ZA	Benavente 4	39	ND	47
ZA	Benavente 5	37	14	74
ZA	Benavente 7	28	ND	68
ZA	Benavente 6	22	ND	58

ZA	Corrales 1	14	ND	254
ZA	Corrales 2	26	ND	78
ZA	Sanabria 1	33	3	ND
ZA	Sanabria 2	34	4	ND
ZA	Sanabria 3	34	3	ND
ZA	Sanabria 4	33	ND	ND
ZA	Sanabria 5	38	ND	ND

**Tabla 40:** Poblaciones con niveles de Bromato, Clorito y Clorato por encima del límite legal antiguo de 25 µg/L y el actual de 10 µg/L (año 2007).

Los resultados de las 261 poblaciones monitorizadas en el año 2007 muestran que 50 localidades, es decir, 19% tenían concentraciones de bromato por encima del valor legal en vigor en ese momento (25µg/l), y que el 40,3% de ellos (106 localidades) no cumplirían con el límite en vigor a partir del año 2009 (10µg/l).

El siguiente gráfico muestra los porcentajes de localidades con incumplimiento presente o futuro (superiores a 10 ó 25 µg/L), respectivamente en azul y morado, para el bromato, tanto total como distribuido por provincias.



Las tablas 41 y 42 muestran la estadística descriptiva de las muestras con resultados de bromato anómalos, en el año 2007, la primera para aquellas muestras con valores superiores a 10  $\mu\text{g/L}$  y la segunda superiores a 25 $\mu\text{g/L}$ , tanto por provincias como de forma conjunta.

	$\mu\text{g/L}$ de Bromato					
	% poblaciones	Mínimo	Máximo	Media	SD	Percentil 90
TOTAL	19.0	25	49	33	7	44
Ávila	40.0	26	41	33	5	38
Burgos	12.9	28	49	38	10	47
León	43.3	25	47	31	6	35
Palencia	0.0	-	-	-	-	-
Salamanca	9.5	25	32	30	3	32
Segovia	25.0	26	49	40	12	49
Soria	5.0	25	25	25	-	25
Valladolid	0.0	-	-	-	-	-
Zamora	36.7	26	43	34	5	39

**Tabla 41:** Estadística descriptiva de las muestras con resultados de bromatos anómalos en agua potabilizada con valores superiores a 25 $\mu\text{g/L}$ .

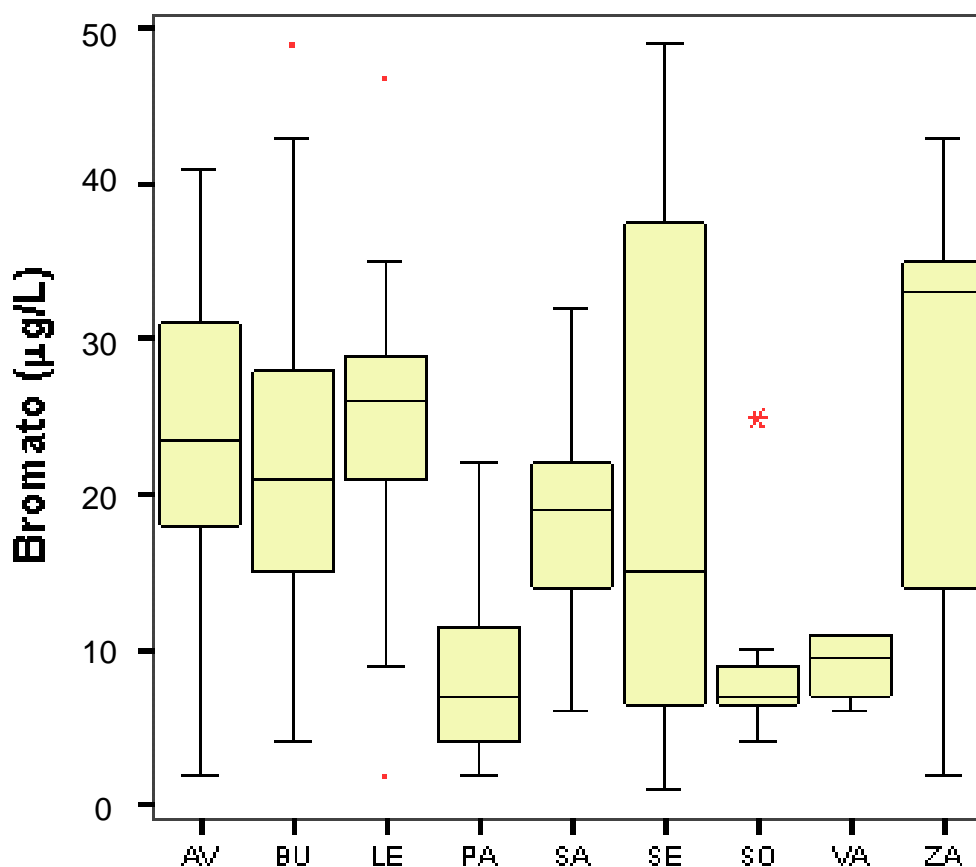
	% poblaciones	$\mu\text{g/L}$ de Bromato				
		Mínimo	Máximo	Media	SD	Percentil 90
TOTAL	40.3	10	49	25	10	38
Ávila	76.7	11	41	26	8	38
Burgos	35.5	10	49	25	12	43
León	63.3	19	47	28	7	34
Palencia	23.3	10	22	15	5	21
Salamanca	52.4	11	32	20	6	30
Segovia	35.0	11	49	32	17	49
Soria	10.0	10	25	18	11	24
Valladolid	6.7	11	11	11	0	11
Zamora	43.3	14	43	32	8	39

**Tabla 42:** Estadística descriptiva de las muestras con resultados de bromatos anómalos en agua potabilizada con valores superiores a  $10\mu\text{g/L}$ .

Con gran diferencia, son Ávila y León las provincias que con más frecuencia sobrepasan tanto el límite provisional como el futuro. En el otro extremo están Soria y Valladolid que nunca excedió el límite provisional de  $25\mu\text{g/L}$ .

El clorito apenas es detectado y en las pocas muestras que aparecen lo hace a valores muy bajos, menores de  $10\mu\text{g/L}$ , el valor medio fue de  $5\mu\text{g/L}$ , muy lejos pues del límite de  $700\mu\text{g/L}$  recomendado por la O.M.S. El clorato aparece más frecuentemente y con valores mucho más altos que clorito, si bien solo en 5 poblaciones en cantidad superior al límite de  $700\mu\text{g/L}$  recomendado por la O.M.S, y nunca alcanzando el valor de  $1000\mu\text{g/L}$ . El valor medio para clorato fue de  $250\mu\text{g/L}$ .

Destaca por su mayor frecuencia la provincia de Salamanca, con 3 de las 5 poblaciones con valor superior al límite, seguida de la de Ávila con las otras 2. Así se puede ver en la anterior **tabla 40** en tonalidad roja y anaranjada. Sin embargo, otras 13 poblaciones presentaron valores de clorato entre 500 y  $695\mu\text{g/L}$ . Cinco de ellas en Ávila, 6 en Salamanca y dos en Zamora.



**Figura 5:** Box-splot de la concentración de bromato en agua potable de los abastecimientos monitorizados en las nueve Provincias el año 2007 (n=261).

La monitorización de bromato en agua potable, se realizó sobre una cuidada selección de grandes y pequeños abastecimientos de las nueve capitales de provincia que utilizan como desinfectante hipoclorito sódico o cálcico. Las muestras fueron enviadas a nuestro laboratorio por el personal de sanidad de la Junta de CyL. Dos periodos de muestreo fueron planeados, desde julio hasta noviembre, justo cuando más se practica la cloración. (Con frecuencia, los abastecimientos más pequeños provistos de agua subterránea no aplican ningún tipo de desinfección durante el invierno). La figura 5, expresa los valores de bromato en muestra de agua, donde se observa que la mayoría de las provincias incluyen el límite paramétrico vigente de  $25\mu\text{g/L}$ , y incluso lo nuevo límite de  $10\mu\text{g/L}$ , en vigor a partir de enero de 2009.

## 6.3.2. Segunda Campaña: Otoño, 2008.

Muestra	Bromato (µg/L)	Clorito (µg/L)	Clorato (µg/L)
B 08001	6	ND	245
B 08002	5	ND	150
B 08003	< LD	ND	52
B 08004	< LD	2	167
B 08005	ND	ND	16
B 08006	8	<LD	264
B 08007	4	7	108
B 08008	8	2	442
B 08009	6	ND	514
B 08010	11	ND	11
B 08011	6	<LD	160
B 08012	2	ND	85
B 08013	3	ND	52
B 08014	7	2	73
B 08015	4	<LD	54
B 08016	10	2	189
B 08017	1	ND	63
B 08018	5	ND	184
B 08019	23	1	142
B 08020	19	<LD	119

Tabla 41: Ávila

ND: no detectado; En rojo o amarillo, los valores de bromatos superiores a 25 o 10 µg/L, respectivamente; en amarillo, los valores del clorito y clorato superiores a 700 µg/L.

Muestra	Bromato (µg/L)	Clorito (µg/L)	Clorato (µg/L)
B 08021	< LD	ND	99
B 08022	3	ND	82
B 08023	<LD	<LD	19
B 08024	3	3	15
B 08025	3	ND	5
B 08026	5	ND	169
B 08027	2	ND	20
B 08028	<LD	ND	ND
B 08029	3	ND	ND
B 08030	2	ND	ND
B 08031	2	ND	ND
B 08032	1	<LD	14
B 08033	2	ND	15
B 08034	<LD	ND	ND
B 08035	6	ND	58
B 08036	5	ND	62
B 08037	5	ND	61
B 08038	11	16	139
B 08039	5	ND	97
B 08040	6	14	179
B 08041	4	14	39
B 08042	4	<LD	77
B 08043	4	13	62
B 08044	ND	13	76
B 08045	6	ND	81
B 08046	ND	ND	60



B 08047	10	13	106
B 08048	13	13	334
B 08049	3	15	228
B 08050	ND	ND	97
B 08051	7	ND	174

**Tabla 42: Burgos**

**ND:** no detectado; En **rojo** o **amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; en **amarillo**, los valores del clorito y clorato superiores a 700  $\mu\text{g/L}$ .

Muestra	Bromato ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorito ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorato ( $\mu\text{g/L}$ )
B 08086	<LD	ND	21
B 08087	3	ND	118
B 08088	<LD	ND	38
B 08089	14	ND	9
B 08090	4	13	ND
B 08091	ND	13	ND
B 08093	2	ND	21
B 08094	2	<LD	12
B 08095	1	<LD	24
B 08096	2	ND	45
B 08097	2	ND	6
B 08098	2	<LD	61
B 08099	4	<LD	ND
B 08100	4	2	26
B 08101	9	<LD	7
B 08102	ND	13	ND
B 08103	ND	13	ND
B 08104	5	ND	49
B 08105	4	13	ND
B 08106	ND	339	32
B 08107	<LD	ND	<LD
B 08108	7	ND	ND
B 08109	ND	ND	ND
B 08110	3	ND	48
B 08111	5	ND	ND
B 08112	7	ND	89
B 08113	ND	ND	59
B 08114	ND	13	68
B 08115	ND	13	62

**Tabla 43: León**

**ND:** no detectado; En **rojo** o **amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; en **amarillo**, los valores del clorito y clorato superiores a 700  $\mu\text{g/L}$ .

Muestra	Bromato (µg/L)	Clorito (µg/L)	Clorato (µg/L)
B 08052	4	< LD	47
B 08052	16	ND	122
B 08053	27	ND	277
B 08055	11	4	373
B 08056	10	7	86
B 08057	2	ND	21
B 08058	3	ND	55
B 08059	10	ND	338
B 08060	6	ND	122
B 08061	3	ND	2,760
B 08062	8	6	270
B 08063	17	ND	4,060
B 08064	3	ND	79
B 08065	2	1	36

Tabla 44: Palencia

ND: no detectado; En rojo o amarillo, los valores de bromatos superiores a 25 o 10 µg/L, respectivamente; en amarillo, los valores del clorito y clorato superiores a 700 µg/L.

Muestra	Bromato (µg/L)	Clorito (µg/L)	Clorato (µg/L)
B 08116	ND	ND	4
B 08117	3	2	45
B 08118	2	17	2
B 08119	5	<LD	100
B 08120	4	ND	41
B 08121	4	14	120
B 08122	4	ND	485
B 08123	6	5	203
B 08124	10	2	255
B 08125	10	16	421
B 08126	7	35	435
B 08127	18	ND	341
B 08128	5	43	137
B 08129	21	5	467
B 08130	10	15	342
B 08131	18	16	438
B 08132	12	ND	265
B 08133	21	<LD	252
B 08134	14	3	258
B 08135	7	15	65
B 08136	5	14	177
B 08137	2	2	40
B 08139	4	13	50
B 08140	7	ND	68
B 08141	5	14	88
B 08142	<LD	ND	72
B 08143	5	14	500
B 08144	4	20	71
B 08145	4	ND	84

Tabla 45: Salamanca

ND: no detectado; En rojo o amarillo, los valores de bromatos superiores a 25 o 10 µg/L, respectivamente; en amarillo, los valores del clorito y clorato superiores a 700 µg/L.

Muestra	Bromato ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorito ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorato ( $\mu\text{g/L}$ )
B 08147	<LD	<LD	90
B 08148	<LD	3	18
B 08149	9	<LD	148
B 08150	10	<LD	135
B 08151	1	ND	44
B 08152	7	14	3,220
B 08153	24	252	ND
B 08154	ND	ND	<LD
B 08155	2	ND	37
B 08156	ND	15	ND
B 08157	ND	ND	40
B 08158	ND	ND	ND
B 08159	ND	ND	40
B 08160	ND	ND	ND

Tabla 46: Segovia

**ND:** no detectado; En **rojo** o **amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; en **amarillo**, los valores del clorito y clorato superiores a 700  $\mu\text{g/L}$ .

Muestra	Bromato ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorito ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorato ( $\mu\text{g/L}$ )
B 08161	<LD	<LD	93
B 08162	7	ND	7
B 08163	5	ND	100
B 08164	<LD	ND	18
B 08165	ND	ND	47
B 08166	ND	ND	56
B 08167	5	ND	58
B 08168	1	<LD	70
B 08169	1	ND	73
B 08170	<LD	<LD	283
B 08171	5	1	40
B 08172	ND	ND	40
B 08173	4	ND	83
B 08174	ND	15	127
B 08175	ND	19	233
B 08176	ND	ND	ND
B 08177	4	ND	42
B 08178	ND	ND	42
B 08179	7	13	98
B 08180	4	ND	43

Tabla 47: Soria

**ND:** no detectado; En **rojo** o **amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; en **amarillo**, los valores del clorito y clorato superiores a 700  $\mu\text{g/L}$ .

Muestra	Bromato ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorito ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorato ( $\mu\text{g/L}$ )
08066	41	ND	310
08067	9	<LD	63
08068	<LD	ND	137
08069	10	ND	200
08070	5	<LD	111
08071	9	ND	66
08072	<LD	<LD	83
08073	2	<LD	3
08074	6	ND	195
08075	6	ND	196
08076	12	<LD	164
08077	ND	<LD	7
08078	2	ND	8
08079	6	ND	700
08080	14	ND	900
08081	5	ND	115
08082	8	ND	345
08083	13	ND	371
08084	10	ND	530
08085	5	ND	122

**Tabla 48: Valladolid**

**ND:** no detectado; **En rojo o amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; **en amarillo** los de clorito y clorato superiores a 700 $\mu\text{g/L}$

Muestra	Bromato ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorito ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorato ( $\mu\text{g/L}$ )
B 08182	ND	ND	180
B 08183	4	ND	74
B 08184	4	4	132
B 08185	5	<LD	127
B 08186	8	18	4,340
B 08187	ND	13	23
B 08188	4	<LD	121
B 08189	2	ND	81
B 08190	8	15	141
B 08191	5	20	288
B 08192	4	15	69
B 08193	11	65	268
B 08194	ND	24	43
B08195	11	ND	147
B 08196	5	ND	361
B 08197	ND	ND	456
B 08198	11	ND	252
B 08199	7	125	95
B 08200	ND	17	ND

**Tabla 49: Zamora**

**ND:** no detectado; **En rojo o amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente; **en amarillo**, los valores del clorito y clorato superiores a 700  $\mu\text{g/L}$ .

La tabla siguiente resume los valores anómalos la campaña de 2008, es decir, por encima del límite legal antiguo de 25  $\mu\text{g/L}$  y el actual de 10  $\mu\text{g/L}$  para bromato y 700 $\mu\text{g/L}$  para clorito y clorato.

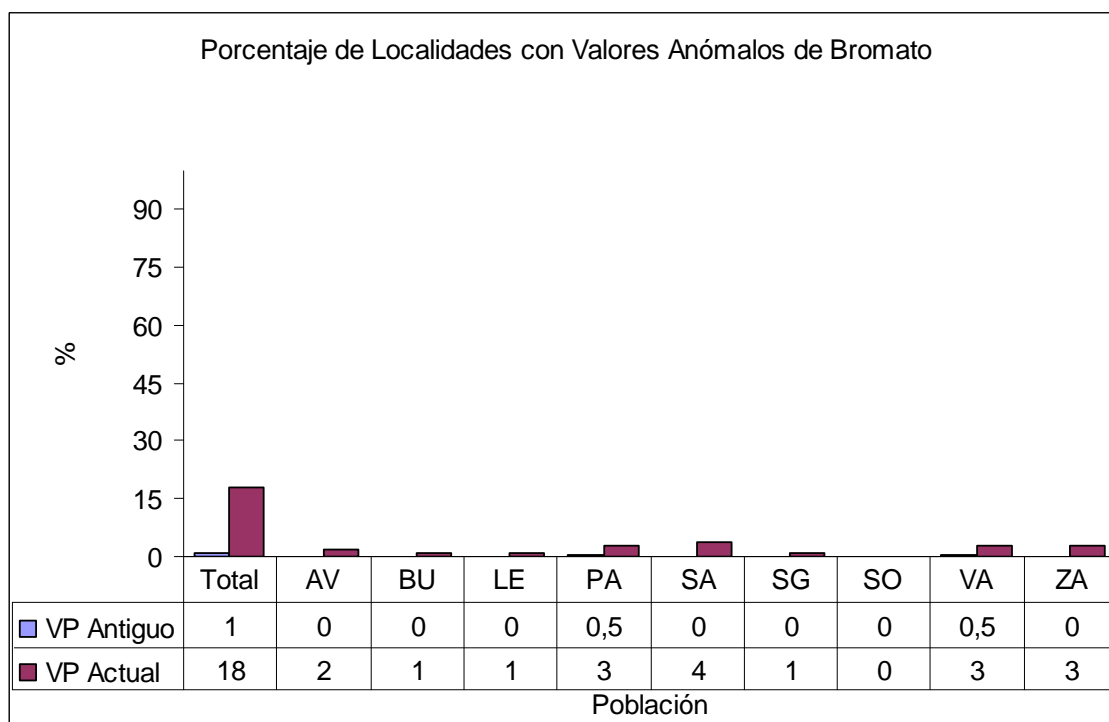
Población/muestra	Bromato (µg/L)	Clorito (µg/L)	Clorato (µg/L)
B 08010	11	ND	11
B 08016	10	2	189
B 08019	23	1	142
B 08020	19	<LD	119
B 08038	11	16	139
B 08047	10	13	106
B 08048	13	13	334
B 08051	4	< LD	47
B 08052	16	ND	122
B 08053	27	ND	277
B 08055	11	4	373
B 08056	10	7	86
B 08059	10	ND	338
B 08061	3	ND	2,760
B 08063	17	ND	4,060
B 08124	10	2	255
B 08125	10	16	421
B 08129	21	5	467
B 08130	10	15	342
B 08131	18	16	438
B 08132	12	ND	265
B 08133	21	<LD	252
B 08134	14	3	258
B 08152	7	14	3,220
B 08153	24	252	ND
B 08150	10	<LD	135
B 08066	41	ND	310
B 08069	10	ND	200
B 08080	14	ND	900
B 08084	10	ND	530
B 08186	8	18	4,340
B 08193	11	65	268
B08195	11	ND	147
IB BMM I	10	<LD	398
IB BMM III	15	14	248
IB BMM IV	12	13	200
IB CD IV	14	13	101
IB EA III	12	14	ND
IB EA IV	11	16	164
IB EA V	11	13	175
IB SMT I	11	10	251
IB VA I	12	13	69
IB0808	10	<LD	400
IB0806	13	<LD	270

**Tabla 50:** Poblaciones con niveles de Bromato, Clorito y Clorato por encima del límite legal antiguo de 25 µg/L y el actual de 10 µg/L (año 2008)

Con gran diferencia el desinfectante más empleado (>98% de las poblaciones) es el hipoclorito sódico; las tabletas de hipoclorito cálcico tienen un uso mucho menor y restringido a las pequeños abastecimientos. No se encontró ningún abastecimiento con generación *in situ* de hipoclorito sódico a partir de salmuera.

De las 208 muestras analizadas en el año 2008, sólo 2 (un 1%) estuvieron por encima del límite legal de 25 µg/L de bromato entonces en vigor y 38 (es decir 18%) tuvieron valores por encima del actual valor paramétrico de 10 µg/L. Estos valores fueron muy inferiores a los resultados obtenidos en el año 2007. Como hemos dicho, en los 261 abastecimientos monitorizados en 2007, el 19% tenían valores por encima del límite vigente de 25 µg/L y un 40,3% no podrían cumplir con el límite actual de 10 µg/L. A pesar de representar solo una muestra por localidad, el gran número de mediciones realizadas en los dos años ofrecen datos suficientemente significativos y nos permiten confirmar, de un año a otro, una disminución de 40% al 18% de poblaciones con bromato por encima del valor paramétrico actual.

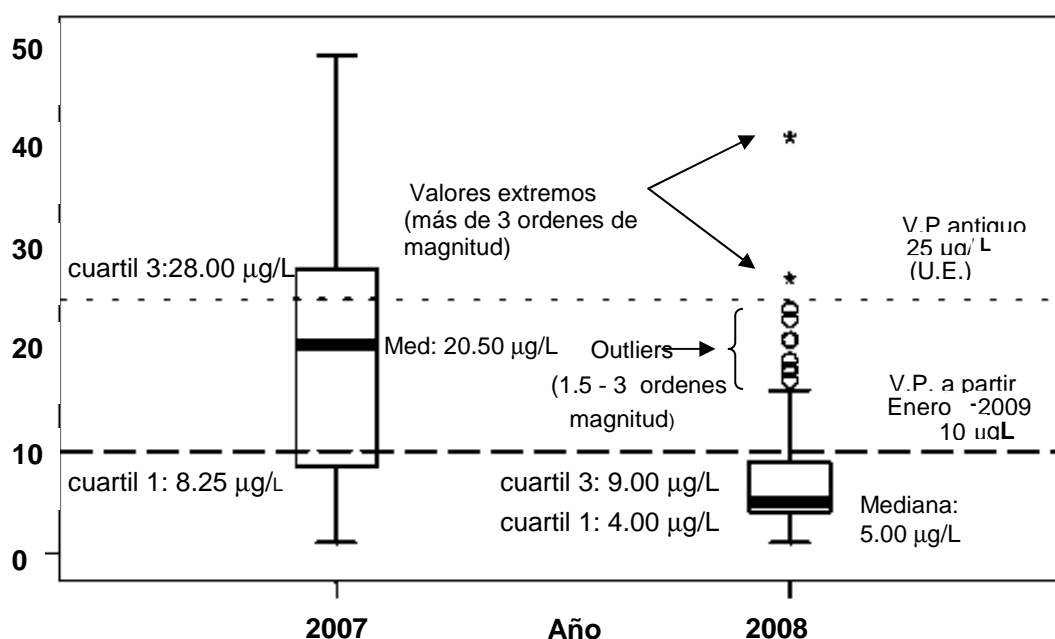
El siguiente gráfico muestra los porcentajes de localidades con incumplimiento presente o futuro (superiores a 10 ó 25 µg/L), respectivamente en azul y morado, para el bromato, tanto total como distribuido por provincias.



**Figura 6:** Porcentajes de localidades con incumplimiento para el bromato año 2008.

Con el propósito de contrastar los resultados obtenidos en las dos campañas (2007 y 2008), y mejor comprobar tales resultados, se elaboró la siguiente figura incluyendo los resultados de la investigación (n= 248).

### Bromato ( $\mu\text{g/L}$ )



**Figura 7:** Box-plot de la concentración de bromato en agua potable de los abastecimientos monitorizados en los años 2007 (n=261) y 2008 (n=248). Se indican los valores paramétricos antiguo y actual.

En la Tabla 51 se muestra una estadística descriptiva de todo el período de estudio. Se observa que dos terceras partes de las muestras tenían concentraciones superiores a  $1 \mu\text{g/L}$  (D.L.), una mediana de  $8 \mu\text{g/L}$  y un máximo de  $49 \mu\text{g/L}$ . En la literatura científica se reportan concentraciones mucho más bajas de bromato, con valores de mediana y máximos, respectivamente, de  $0.49$  y  $7.7 \mu\text{g/L}$  (Weinberg et al., 2003) y  $3$  y  $7 \mu\text{g/L}$  (Bouland et al., 2005).

En cuanto clorito y clorato, se obtuvieron valores muy similares en los dos años, aunque en el segundo 5 poblaciones tuvieron valores por encima de  $700 \mu\text{g/L}$  para clorato —2 de ellos por encima  $4,000 \mu\text{g/L}$ . Las provincias con valores más altos fueron Zamora (con  $4,340 \mu\text{g/L}$ ), Palencia ( $4,060$  y  $2,760 \mu\text{g/L}$ ), Segovia ( $3,220 \mu\text{g/L}$ ) y Valladolid ( $900 \mu\text{g/L}$ ), muy superiores al límite de  $700 \mu\text{g/L}$  recomendado por la O.M.S.

Para clorito, los valores más altos fueron detectados en León, Segovia y Zamora (339, 252 y 125  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente) muy lejos del límite de 700  $\mu\text{g/L}$  de O.M.S.

La mediana de los valores de clorito y clorato fue de 5  $\mu\text{g/L}$  y 119  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. Esto representa la misma diferencia, de un orden de magnitud, encontrada en la mayor parte de las plantas de tratamiento en España.

		Agua Potabilizada (n=509)		
Casos excluidos		Bromato	Clorito	Clorato
	n	171	308	177
%	33.6	60.5	34.8	
Casos incluidos	n	338	201	332
	%	66.4	39.5	65.2
Media	$\mu\text{g/l}$	12	12	224
Mediana		8	5	119
Mínimo		1	1	2
Máximo		49	339	4,340
Rango		48	338	4,338
SD		11	31	420

**Tabla 51:** Estadística descriptiva de las concentraciones de bromato, clorito y clorato en agua potabilizada para todo el período de estudio (2 años). Elaborada con los datos incluidos, es decir, lo superiores al límite de detección del método (1  $\mu\text{g/L}$ ); los excluidos corresponden a valores por debajo del límite de detección.

#### **6.4. INVESTIGACIÓN DE BROMATO, CLORITO Y CLORATO EN REACTIVOS DE HIPOCLORITO**

Durante la segunda campaña de monitorización (Otoño, 2008) fueron a la vez seleccionadas 24 plantas de tratamiento, ya sea de aguas superficiales o subterráneas, correspondientes a sendas poblaciones. De ellas, 12 lo fueron por la Agencia de Protección de la Salud y Seguridad Alimentaria de C. y L. que enviaba muestras de agua bruta, tratada y desinfectante, junto con los datos de explotación. Otras 12 captaciones fueron seleccionadas por nosotros, pero en algunas se recogieron las muestras en más de una fecha, como se puede deducir de la siguiente tabla.

Como se ha dicho antes, de entre los reactivos de hipoclorito usados, el más empleado es el hipoclorito sódico con gran diferencia (>98% de las poblaciones); las tabletas de hipoclorito cálcico tienen un uso mucho menor y restringido a las pequeños



abastecimientos. De los 24 abastecimientos seleccionados para nuestro estudio, 19 usaban disoluciones de hipoclorito sódico y 5 utilizaban tabletas de hipoclorito cálcico. Fueron analizados un total de 40 tanques o envases con hipoclorito sódico.

Se midieron en el agua bruta los parámetros pH, temperatura y T.O.C. —éste para tener una estimación de la demanda de cloro. A pesar de que son especies que no se encuentran de forma natural en el medio acuático, se analizaron también bromato, clorito y clorato para tener una certeza de su origen en el agua tratada.

Muestra Agua bruta	Bromato (µg/L)	Clorito (µg/L)	Clorato (µg/L)	pH	Tª °C	T.O.C. (mg/L)
IB AT I	ND	ND	13	7	10	2.5
IB BMM I	ND	ND	ND	5.6	13	1
IB BMM II	ND	ND	ND	6.7	15	3
IB B I	ND	ND	ND	6.5	14	3
IB B II	ND	ND	ND	6.5	10	3
IB B III	ND	ND	ND	6.7	10	2
IB B IV	ND	ND	ND	6.3	11	2
IB B V	ND	ND	ND	6.8	11	2
IB CB I	ND	ND	ND	6.5	14	1
IB CB II	ND	ND	ND	6.5	14	1
IB CB III	ND	ND	ND	6.5	15	3
IB CA I	ND	<LD	ND	6.8	12	1
IB CD I	ND	ND	ND	6.8	13	2
IB CD II	ND	ND	ND	6.8	10	1
IB CD III	ND	ND	ND	6.8	8	3
IB CD IV	ND	ND	ND	6.5	6	2
IB CD V	ND	ND	ND	6.9	5	1
IB EA I	ND	ND	ND	5.6	13	3
IB EA II	ND	ND	ND	6.7	15	3
IB EA III	ND	ND	ND	6.4	14	3
IB EA IV	ND	ND	ND	6.6	12	2
IB EA V	ND	ND	ND	6.9	12	2
IB GA I	ND	ND	ND	6.2	13	1
IB GA II	ND	ND	ND	5.9	14	1
IB GA III	ND	ND	ND	5.8	11	1
IB GA IV	ND	ND	ND	5.9	9	1
IB GA V	ND	ND	ND	6.6	10	2
IB SM I	ND	ND	ND	6.5	13	2
IB SMT I	ND	ND	ND	6.8	19	2
IB ST I	ND	ND	ND	5.3	15	5
IB ST II	ND	ND	ND	6.5	14	2
IB ST III	ND	ND	ND	5.9	10	2
IB ST IV	ND	ND	ND	6.6	11	2
IB ST V	ND	ND	ND	7.0	9	3
IB VA I	ND	ND	ND	6.5	13	4
IB VA II	< LD	ND	ND	6.8	14	2
IB VA III	ND	ND	ND	6.6	7	1

IB VA IV	ND	ND	ND	6.6	10	2
IB VA V	ND	ND	ND	7.0	9	3
IB0801	ND	ND	ND	6.8	15	9
IB0802	ND	ND	ND	6.5	14	3
IB0803	ND	ND	ND	6.8	13	2
IB0807	ND	ND	ND	6.7	15	6
IB0808	ND	ND	ND	6.8	15	2
IB0804	ND	ND	ND	7.3	15	3
IB0805	ND	ND	ND	6.8	8	4
IB0806	ND	ND	ND	7.8	12	4
IB0809	ND	ND	ND	7.9	19	4
IB0812	ND	ND	ND	6.8	8	1
IB0810	ND	ND	ND	7.0	14.2	4
IB0811	ND	ND	ND	7.0	16.2	6

**Tabla 52:** Agua Bruta (a la entrada de la planta)

ND: no detectado; En **rojo** o **amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente.

Muestra Agua tratada	Bromato ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorito ( $\mu\text{g/L}$ )	Clorato ( $\mu\text{g/L}$ )	pH	T <sup>a</sup> °C	Cloro L. (mg/L)	Cloro T. (mg/L)
IB AT I	9	5	193	7.2	11	1.6	1.8
IB BMM I	10	<LD	398	6.3	17	0.6	1.7
IB BMM II	9	13	73	5.8	14	1.0	1.0
IB BMM III	15	14	248	6.5	14	0.6	0.6
IB BMM IV	12	13	200	6.6	12	0.5	0.6
IB BMM V	1	5	ND	7.0	12	0.6	0.9
IB B I	9	ND	131	6.5	14	0.4	0.4
IB B II	1	6	63	7.0	11	0.6	0.6
IB B III	4	13	42	8.0	12	0.4	0.6
IB B IV	5	13	67	6.2	11	0.3	0.3
IB B V	4	<LD	168	6.3	5	0.2	0.2
IB CB I	ND	ND	ND	7.8	15	0.2	0.3
IB CA I	4	15	ND	7.1	14	0.03	0.03
IB CD I	8	ND	42	6.8	13	0.3	0.6
IB CD II	6	ND	ND	7.5	12	1.2	1.2
IB CD III	4	ND	ND	6.3	9	0.3	0.3
IB CD IV	14	13	101	6.4	7	1.0	1.5
IB CD V	7	15	312	6.5	5	0.3	0.3
IB EA I	9	4	421	6.3	13	1.7	2.8
IB EA II	8	13	68	4.8	14	0.6	0.6
IB EA III	12	14	ND	6.1	14	1.0	1.0
IB EA IV	11	16	164	6.3	12	0.8	1.1
IB EA V	11	13	175	6.6	12	1.0	1.0
IB IB GA I	ND	ND	69	6.9	13	0.2	0.2
IB GA II	4	ND	41	6.4	17	0.2	0.2
IB GA III	4	ND	ND	6.0	13	0.2	0.2
IB GA IV	4	13	73	5.9	11	0.2	0.3
IB GA V	4	ND	58	6.6	12	0.2	0.2
IB SM I	5	14	100	6.9	17	0.2	0.2
IB SMT I	11	10	251	6.9	15	1.3	1.5

IB ST I	7	14	52	6.9	17	0.6	2.7
IB ST II	5	13	41	6.7	15	1.5	1.5
IB ST III	8	ND	ND	6.2	14	1.0	1.0
IB ST IV	3	13	295	6.1	11	0.6	0.6
IB ST V	5	ND	ND	6.7	16	0.0	0.0
IB VA I	12	13	69	6.5	15	2.0	2.1
IB VA II	2	<LD	ND	7.1	14	0.6	0.6
IB VA III	ND	13	ND	6.6	7	0.1	0.1
IB VA IV	5	16	48	6.9	11	0.3	0.4
IB VA V	7	ND	<LD	7.4	10	0.6	0.6
IB0801	ND	ND	ND	-	-	0.4	0.6
IB0802	9	4	185	6.5	15	2	NI
IB0803	9	3	189	6.8	13	1	NI
IB0807	6	ND	179	6.7	15	0.1	NI
IB0808	10	<LD	400	6.8	15	0.3	NI
IB0804	ND	6	7	7.3	16	0,8	NI
IB0805	ND	ND	ND	6.8	8	1	NI
IB0806	13	<LD	270	7.8	12	1.5	NI
IB0809	N	<LD	ND	8.0	19	0.3	NI
IB0812	2	1	<LD	6.8	8	0.3	NI
IB0810	3	4	26	7.2	14	0.2	NI
IB0811	ND	ND	<LD	7.1	16	0.1	NI

**Tabla 53:** Agua Potabilizada (a la salida de la planta)

**ND:** no detectado; En **rojo** o **amarillo**, los valores de bromatos superiores a 25 o 10 µg/L, respectivamente.

De las 24 poblaciones, 7 incumplirían el límite actual de 10 µg/L y otras 6 estarían próximas a él —mostraron un valor de 9 µg/L. Al igual que en la anterior campaña, los valores de clorito fueron muy bajos mientras que los de clorato fueron algo mayores, aunque nunca se alcanzó el límite de 700 µg/L. En la mayoría de los casos el agua bruta posee bajo contenido de materia orgánica, de modo que el percentil-90 para el TOC fue de 4,1 mg/L. En consecuencia, las cantidades de desinfectante añadido (dosis de cloro) debieran ser bajas, e indirectamente las de bromato. Aparentemente no debió ser así, puesto que las cantidades de bromato en el agua tratada fueron importantes. O quizá el desinfectante poseía mucho bromato. Veamos los contenidos de bromato en él.

Disolución de Hipoclorito sódico	Bromato (mg/L)	Clorito (mg/L)	Clorato (mg/L)	pH	T <sup>a</sup> °C	Cloro Medido (%)	Cloro etiqueta (%)
IB B I	ND	2,676	13,147	11.8	13	10	13.0
IB B II	737	1,276	13,041	11.8	16.6	38	13.0
IB B III	1,569	2,618	15,945	11.8	12	21	13.0
IB B IV	1,227	2,599	16,599	11.8	8	21	13.0
IB B V	704	2,697	45,320	11.8	6.4	33	13.0
IB BMM I	749	2,752	22,506	12.0	17	4	12.5
IB BMM II	ND	2,643	10,829	12.1	16.4	4	12.5
IB BMM III	807	2,600	14,987	12.1	11.8	5	12.5
IB BMM IV	ND	ND	80,232	11.7	11.3	2	12.5
IB BMM V	3,927	2,642	110,800	11.9	11	4	12.5
IB GA I	924	2,619	58,395	11.8	15	7	12.4
IB GA II	1,119	2,722	21,990	11.9	16.2	2	12.4
IB GA III	1,258	2,630	36,165	11.8	10.4	11	12.4
IB GA IV	ND	ND	10,382	11.9	8	3	12.4
IB GA V	7,684	36200	ND	11.7	9.1	17	12.4
IB EA pré I	909	2,662	28,876	11.9	16	9	15.0
IB EA pre II	976	ND	13,525	11.9	17.7	18	15.0
IB EA pre III	1,296	2,646	20,462	12.1	12.3	18	15.0
IB EA pré IV	ND	2,607	61,845	12.2	12,1	3	15.0
IB EA pré V	2,781	2,754	86,366	11.9	12.1	9	15.0
IB EA post I	962	2,838	22,737	11.9	17	10	15.0
IB EA post II	1,046	2,707	18,271	11.9	17,6	16	15.0
IB EA post III	1,296	2,646	20462	12.1	12.1	28	15.0
IB EA post IV	ND	2,613	58,555	12.2	12.3	2	15.0
IB EA post V	3,495	3,496	140,731	11.9	12.7	10	15.0
IB AT	1,385	3,035	38,361	11.8	15	12	13.0
IB SMT	1,066	2,637	23,027	11.9	15	18	13.0
IB CA	900	2,605	9,185	11.4	12	2	13.0
IB SM	924	ND	14,231	12.1	13	8	13.0
IB CB	1,319	2,723	14,110	11.9	12	17	12.5
IB0802-SA	1,121	2,600	22,240	11.9	17.5	24	12.5
IB0803-SA	1,063	2,683	25,113	11.9	11	11	NI
IB0807-SA	914	2,622	17,185	11.9	14	17	NI
IB0808-SA	219	<LD	1,558	11.4	13.8	11	NI

IB0804-SG	841	ND	15,016	11.8	16.3	3	NI
IB0804-SG Abuelos	1,022	ND	18,075	12.0	8	9	NI
IB0805-LE	316	476	1,673	11.9	11.9	15	NI
IB0806LE	678	ND	8,838	8.83	12	2	NI
IB0809-LE	796	2,886	11,432	11.4	ND	2	NI
IB0810-BU	1,077	<LD	22,923	11.7	ND	48	NI

**Tabla 54:** Bromato, Clorito y Clorato en las Disoluciones de Hipoclorito Sódico (n=40). ND: **no detectado**; NI: **no informado**

Tableta de Hipoclorito Cálculo	Bromato (mg/L)	Clorito (mg/L)	Clorato (mg/L)	Cloro Medido (%)	Cloro Etiqueta(%)
IB CD I	189	2634	2000	46	65 -70
IB CD II	184	ND	8031	46	65-70
IB CD III	177	ND	ND	46	65-70
IB CD IV	216	ND	63600	46	65-70
IB CD V	ND	ND	83242	46	65-70
IB ST I	264	695	2000	25	65-70
IB ST II	280	680	21990	25	65-70
IB VA I	675	56	11000	46	65-70
IB VA II	ND	ND	ND	46	65-70
IB VA III	ND	ND	ND	46	65-70
IB VA IV	ND	686	ND	46	65-70
IB VA V	917	697	46324	46	65-70
IB0811-BU	95	<LD	200	55	65-70
IB0812-LE	360	1000	6100	80	65-70

**Tabla 55:** Bromato, Clorito y Clorato en las Tabletas de Hipoclorito Cálculo (n=14)

#### 6.4.1. Bromato en los Reactivos de Hipoclorito

Se analizó bromato en un total de 40 disoluciones de **hipoclorito sódico**. Sólo 7 fueron negativos y el resto (más del 80%) mostró una mediana de 1,022 mg/L, con valores de hasta 7,684 mg/L. Estos valores son de 1 a 2 órdenes de magnitud superiores a los reportados por los cuatro antes estudios mencionados. El primero fue el de Bolyard *et al.* (1992), que reportaron cantidades de 4 a 51 mg/L en las disoluciones de hipoclorito sódico, aunque afirmaban que no podían cuantificarlo en el agua tratada debido a las mínimas cantidades en que estaría presente y las limitaciones analíticas de ese momento; Weinberg *et al.* (2003) reportaron cantidades de 12 a 35 mg/L en un estudio sobre 40 plantas de Estados Unidos; Bouland *et al.* (2005) monitorizaron durante 2 años y medio las disoluciones de hipoclorito sódico de

3 plantas de la ciudad de Paris y encontraron valores entre 82 y 857 mg/L; finalmente, Asami *et al.* (2009) lo hicieron solo en las disoluciones de hipoclorito sódico de 37 plantas de Japón y encontraron una media de 96 mg/L, con un máximo de 414 mg/L. Como vemos, son todos ellos datos muy recientes y con valores mucho más pequeños que los encontrados en nuestro estudio.

		Hipoclorito Sódico, n = 40			Hipoclorito Cálcico, n = 14		
		Bromato	Clorito	Clorato	Bromato	Clorito	Clorato
Casos excluidos	n	7	9	1	4	7	4
	%	17.5	22.5	2.5	28.6	50.0	28.6
Casos incluidos	n	33	31	39	10	7	10
	%	82.5	77.5	97.5	71.4	50.0	71.4
Media		1,388	3,675	30,414	336	921	24,449
Mediana		1,022	2,646	20,462	240	695	9,516
Minimo	mg/l	219	476	1,558	95	56	200
Maximo	or mg/kg	7,684	36,200	140,731	917	2,634	83,242
Rango		7,465	35,724	139,173	822	2,578	83,042
DS		1,370	6,057	30,002	259	807	29,547

**Tabla 56:** Estadística descriptiva del contenido de bromato, clorito y clorato en disoluciones de hipoclorito sódico y cálcico.

Además, se observó una amplia variación en las concentraciones de bromato de un mismo proveedor. Para investigar esto se seleccionaron 5 instalaciones y se monitorizaron en 5 ocasiones diferentes. Eran abastecidas de hipoclorito por 5 proveedores distintos, pero cada una por un único proveedor durante el periodo de estudio. Pues bien, el contenido de bromato varió de no encontrado a 7,684 mg/L en un caso, y de no encontrado a 3,927 mg/L en un segundo (n=5 en cada uno). Todo esto revela una enorme falta de homogeneidad, debido al frecuente cambio de fabricante por los distribuidores, sin duda por la falta de normalización de las especificaciones de este reactivo en lo referente bromato. La Norma Española UNE-EN 901 con título "Productos químicos utilizados en el tratamiento del agua destinada al consumo humano. Hipoclorito sódico" (1999), no hace referencia alguna a bromato. Un nivel por debajo de 150-200 mg/L se ha propuesto como un buen compromiso (Bouland *et al.*, 2005); y una especificación de 48 ó 60 mg/L es propuesta por un fabricante de EE.UU. (DX Group, 2005) para dos calidades de grado general.

A pesar de su escaso empleo, se decidió añadir a este estudio el **hipoclorito cálcico** sólido, por ser un reactivo empleado en comunidades muy pequeñas de Castilla y León y en el que hasta ahora no se había descrito bromato.

Se analizaron 14 tabletas procedentes de 4 proveedores y se obtuvieron valores de bromato de hasta 917 mg/Kg, con una mediana de 240 mg/Kg (n= 14). Una vez más se encontró una amplia variabilidad para un mismo proveedor controlado (n = 10) en dos instalaciones, con concentraciones de bromato que van desde no encontrado a 917 mg/Kg. Así se puede observar en la Tabla 5. Aunque una monografía de una asociación profesional (American Chemistry, 2003) advierte de la potencial adición de bromato al agua desinfectada con tabletas de hipoclorito cálcico, no hemos encontrado referencia científica alguna sobre contenido de bromato en este reactivo sólido. En el estudio citado de 40 plantas de Estados Unidos (Weinberg *et al.*, 2003), solo una usaba hipoclorito cálcico pero no se da información alguna sobre su contenido en el reactivo, aunque se reporta una pequeña cantidad de bromato en el agua tratada.

La información de los operadores de las plantas de tratamiento sobre la dosis aplicada fue incompleta e inexacta, especialmente en los pequeños abastecimientos, por lo que no se pudo derivar conclusiones de este dato. Para el caso de las instalaciones que utilizan tabletas de hipoclorito de calcio, lógicamente las dosis no pueden estar disponibles.

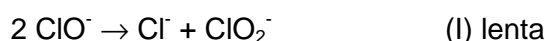
#### **6.4.2. Clorito y Clorato en los Reactivos Desinfectantes**

Como se dijo en los antecedentes en esta memoria, la estabilidad del hipoclorito se ve muy afectada por su concentración, temperatura, luz, pH y presencia de metales pesados (White, 1986; Cotton y Wilkinson, 1988; Bolyard *et al.*, 1992). Las soluciones de hipoclorito más estables son las de más baja concentración (<10% de cloro disponible), con un pH de 11 y almacenadas en la oscuridad a temperatura inferior a 20 °C (White, 1986., y Bolyard *et al.*, 1992). Con el paso del tiempo disminuye la concentración de cloro disponible, por lo que se hace necesario aumentar la dosis del producto para lograr la concentración de cloro residual deseada, aumentando así las cantidades de clorato y clorito añadidas al agua.

El estudio se realizó en el mes de Octubre y de las mediciones de temperatura y de la propia observación *in situ*, se dedujo que las disoluciones de hipoclorito se mantenían fuera del alcance de la luz solar y en lugar frío. Ninguna alcanzaba una temperatura de 18°C, siendo la media de 13°C. El contenido máximo de cloro activo declarado en la etiqueta era de 12.4 a 15.0 g/100 mL. Sin embargo, el medido en nuestro laboratorio abarcaba un amplio rango, sobrepasando estos valores, como se puede ver en la Tabla. El percentil-75 es de 16.0 g/100 mL, pero el percentil-25 es de 4 g/100 mL, es decir, un 25 % de las muestras poseen un contenido muy bajo, menor

de 4 g/100 mL. Esto revela una enorme pérdida de cloro activo, lo que obligará a añadir mayor volumen de la solución desinfectante, que previsiblemente posee mayores cantidades de clorito y clorato.

El cloro se desproporciona lentamente, de modo que dado el tiempo suficiente, puede ser casi completamente convertido a clorato y cloruro. Una reacción anterior más lenta implica en una reacción intermediaria con la producción de clorito (Cotton y Wilkinson, 1988).



Esto explica la razón por la cual el clorito a penas se encuentra en nuestro estudio, una mediana de 8mg/l en aguas tratadas como se indicó anteriormente. Del mismo modo, no se detectaron en las soluciones de hipoclorito (22,5%) de los casos o moderado y muy similar entre las muestras (mediana 2646mg/L; DS 6057mg/L). Concentraciones entre 2 a 420 mg/L se registró por primera vez en soluciones de hipoclorito por Bolyard *et al.* (1992), pero no a niveles mensurables en el agua potable. Un año más tarde, los mismos autores (Bolyard *et al.*, 1993) reportaron haber encontrado clorito sólo cuando se desinfectaba con dióxido de cloro, pero clorato (21 hasta 660 µg/L) cuando se utilizaba en la desinfección dióxido de cloro o hipoclorito, en concentraciones comparables. Así, en la industria del agua, el clorato se considera que provienen de los reactivos del hipoclorito, mientras que el clorito es del tratamiento con dióxido de cloro.

El clorato se encuentra en la mayoría de los casos, con concentraciones de un orden de magnitud superiores a las de clorito (mediana de 20,462 mg/L; Desviación Estándar 30,002 mg/L) (Tabla 56). En cuanto a las pastillas de hipoclorito de calcio, el contenido de clorito (mediana de 695 mg/Kg) y clorato (mediana de 9,516 mg/Kg) fueron muy inferiores a las encontradas en las soluciones de hipoclorito de sodio (Tabla 56).

## **6.5. EXPLORACIÓN DE ÁCIDOS HALOACÉTICOS. NUEVO MÉTODO ANALÍTICO**

En ANTECEDENTES se ha descrito las limitaciones de los métodos de análisis de HAAs existentes. Tanto los oficiales de cromatografía de gases con derivatización como los de cromatografía iónica de alta presión requieren preparación de la muestra.



En general, los de cromatografía iónica a que nos referiremos lo hacen para concentrar los analitos o para eliminarla matriz natural. Algunos han intentado la inyección directa, en especial los que usan como eluyente un gradiente de KOH generado de forma electrolítica, como es el desarrollado con el cromatógrafo DIONEX DX500, pero bien sus prestaciones analíticas están distantes de lo exigido o bien requieren de patrones internos marcados con  $^{13}\text{C}$ , costosos y poco disponibles en el mercado.

El cromatógrafo iónico METROHM está concebido para usar un tampón de carbonato/bicarbonato como eluyente, que creemos podría soslayar los anteriores inconvenientes. El sistema cromatográfico que hemos usado es una versión compacta más completa que la del descrito antes para el estudio de bromato, clorito y clorato — un sistema también extensamente usado para el análisis de los aniones inorgánicos mayoritarios y frecuentes en las aguas: fluoruro, cloruro, bromuro, nitrito, nitrato, fosfato y sulfato. Inevitablemente el sistema que usaremos ahora para el análisis de los 9 HAAs reconocerá también a estos 10 aniones, con lo que en un solo cromatograma podrían cuantificarse los 19 analitos.

Si bien la intención es la de cuantificar todo cuanto sea posible con el detector de conductividad —enormemente sensible en la celda desarrollada por Metrohm— el sistema requerirá también de un adicional detector de espectrometría de masas (MS). Así pues, se procedió al desarrollo de un método de análisis simultáneo de todos ellos y luego a la validación del procedimiento, pero solo para los subproductos de cloración (los iones bromato, clorito y clorato y los 9 HAAs). Finalmente, se aplicó a muestras reales de agua de 8 capitales de provincia de Castilla y León, obteniendo así una primera exploración de su contenido en HAAs.

#### **6.5.1. Optimización del procedimiento:**

A fin de obtener la mayor resolución y sensibilidad posibles se realizó un estudio y optimización de los siguientes parámetros: flujo y concentración del eluyente, régimen isocrático o en gradiente, temperatura de trabajo de la columna y cuantificación mediante los detectores de conductividad o de espectrometría de masas. Puesto que las concentraciones de cloruro y sulfato en algunas aguas pueden estar por encima de 100 ppm y saturar la columna, desde el primer momento se eligió una columna de alta capacidad.

Primero se inyectó una disolución multicomponente de 1 ppm de los 10 aniones inorgánicos para su identificación:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,

$\text{ClO}_2^-$  y  $\text{ClO}_3^-$ . Los patrones de los 9 HAAs se prepararon mediante pesada para obtener disoluciones individuales de 1000 ppm, que se guardaban refrigeradas y a partir de las cuáles se preparaban las de 1 ppm. Y se comenzó la inyección de estas monocomponentes de HAAs con las siguientes condiciones:

- Eluyente: 3.2 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 1.0 mM  $\text{NaHCO}_3$
- Flujo: 0.7 mL/min, isocrático
- Volumen inyectado: 20  $\mu\text{L}$
- Temperatura de la columna: 45°C

Se eligió una temperatura alta para intentar conseguir una mayor resolución de los picos y quizá un menor tiempo de desarrollo. Al inyectar la monocomponente de ácido DCA aparecieron pronto 3 picos, 2 de los cuales el sistema atribuyó a acetato y cloruro a través del detector de conductividad; finalmente y mucho más tarde, uno atribuido al DCA, fuertemente retenido. Igual ocurrió al inyectar la de TCA, también fuertemente retenido, apareciendo los mismos 2 picos anteriores y otros 2 desconocidos. Tanto DCA como TCA aparecen con pico muy ancho con el detector de conductividad, pero muy claro con el de MS. Todo ello apuntaba a una probable descomposición parcial en la columna. Sin embargo, MBA pasó aparentemente entero.

Se conocen reacciones de hidrólisis y descarboxilación aceleradas con la temperatura (Lifongo *et al.* 2010) y cuando el medio no es convenientemente ácido (Urbansky, 2000). En nuestro caso, en la columna el pH es de 10.25 y la temperatura alta. Puesto que el pH no se puede modificar, se decidió ensayar una menor temperatura y aumentar algo el flujo:

- Temperatura de la columna: 25°C
- Flujo: 0.7 ó 0.8 mL/min, alternando

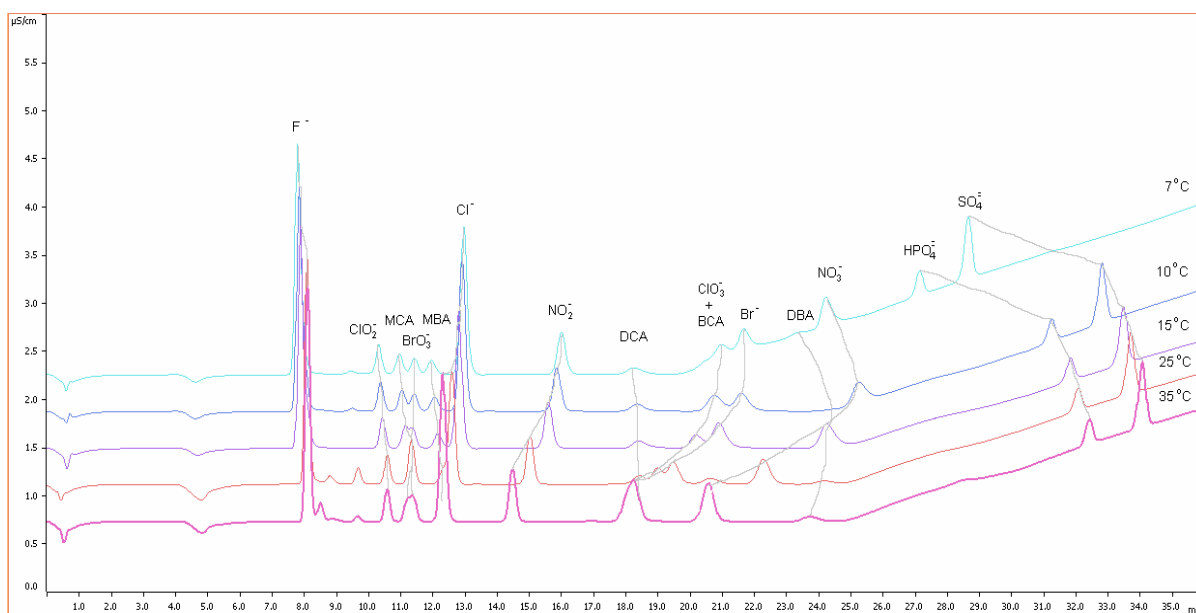
Todos los patrones eluyeron bien, salvo el TBA. En el caso de DCA y TCA esta vez no se observaron los picos de acetato y cloruro, pero sí los propios analitos, como antes muy tarde y con pico muy ancho. La inyección de la multicomponente mostró en su cromatograma picos perfectamente reconocibles en las monocomponentes. Posteriormente, se preparó una multicomponente de 1.0 ppm de cada uno de los 9 HAAs y los 10 inorgánicos,. Aparecieron coeluciones de cloruro+MBA; bromato+MCA; y clorato+bromuro+BCA, ésta solo con flujo de 0.8 mL/min, por lo que se volvió al de 0.7 mL/min que dejó solo resuelto el pico de bromuro, no el de los otros dos.

Llegados a este punto, se realizó una revisión bibliográfica de la estabilidad de los HAAs con temperatura y pH. Heller-Grossman *et al.* (1993) estudiaron los 6 HAAs entonces disponibles, en concentración de 500 µg/L, pH 8.2, temperatura de 25°C y oscuridad, deduciendo que solo TBA descomponía en torno al 10% en 24 horas. Zhang y Minear (2000 y 2002) estudiaron la estabilidad de los tribromados en el agua, simulando las condiciones de una red de distribución a pH entre 6 y 9, y comprobaron su destrucción por descarboxilación y paso a THMs. Concluyeron que a 23°C y en 7 días descomponen en torno al 25% el TBA, mientras solo un 4% DBA y 1% BDCA; y a 4°C y 60 días se reducen en un 9.2%, 0.8% y 0.2%, respectivamente, cantidades por tanto insignificantes. Slingsby *et al.* (2008), en su análisis IC con eluyente de KOH, a un pH de 12 y superiores, comprobaron una alta inestabilidad de los bromados (TBA, CDBA, DBA y sobre todo MBA) cuando la temperatura de la columna es alta.

Por tanto, la temperatura y el pH parecen ser dos factores determinantes, especialmente para los bromados. Puesto que el pH en nuestro caso no se puede modificar, se determinó ensayar otras temperaturas. De otra parte, las coeluciones antes indicadas y los tardíos tiempos de retención de los 4 trihaloacéticos con sus anchísimos picos aconsejaban ensayar aumentos de la fuerza iónica del eluyente hacia el final. Así pues, se ensayaron flujos, gradientes y temperaturas:

- Volumen de inyección: 100 µL
- Flujo: 0.7 ó 0.8 mL/min
- Temperatura: 35, 25, 15, 10 y 7°C
- Inicio de gradiente: en el min. 20 ó 25
- Gradiente del eluyente: hasta 5 veces la concentración inicial

La Figura 8 muestra los cromatogramas a las 5 temperaturas ensayadas, cortados antes de que eluyan los trihaloacéticos [el gradiente comenzó en el min. 25, salvo para la de 7°C]. Se observa mayor resolución cuanto más baja es la temperatura, por lo que se optó por la de 7°C. También se observa que a más baja temperatura los HAAs mantienen su  $T_R$  mientras los inorgánicos tienden a adelantarse. Asimismo, se optó por una fuerza iónica menor del eluyente al principio (1.6 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 0.5 mM  $\text{NaHCO}_3$ ) e iniciar el gradiente en el minuto 20 hasta llevar a 5 veces la concentración inicial del eluyente, volviendo a restaurar las condiciones iniciales a partir del minuto 66 para el siguiente análisis. Al ser tan largo el cromatograma se programó la regeneración del supresor de conductividad, cambiando el cartucho en los minutos 35, 47 y 56. No fue posible resolver la coelución de  $\text{ClO}_3^-$  y BCA.



**Figura 8:** Cromatogramas en las 5 temperaturas ensayadas.

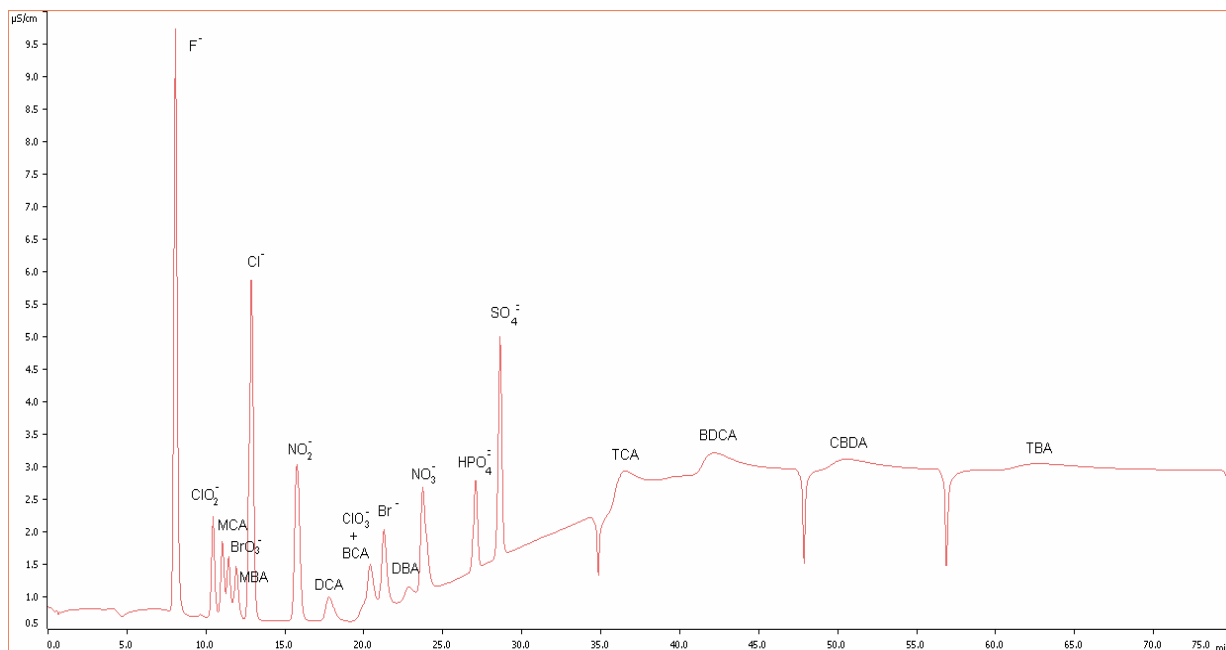
Las siguientes condiciones fueron establecidas como definitivas:

- Eluyente A: Agua u.p.
- Eluyente B: 16.0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 5.0 mM NaHCO<sub>3</sub>
- Flujo: 0.7 mL/min
- Volumen inyectado: 100 µL
- Temperatura de la columna: 7°C
- Detector de conductividad: medir al menos 0.00001 µS/cm
- Gradiente:

min.	A (%)	B(%)
0	90	10
20	90	10
40	10	90
60	10	90
66	90	10
70	90	10

En la Figura 9 se representa el cromatograma con estas condiciones, ahora completo y obtenido con 1 ppm de cada analito, excepto los trihaloacéticos con 5 ppm. Se observa que éstos siguieron presentando picos muy anchos a pesar del aumento

de la fuerza iónica, lo que impedía su cuantificación mediante conductividad y obligó a hacerlo de forma exclusiva con el detector de MS. En ambas Figura 8 y 9 se observa que no se pudo resolver la coelución de  $\text{ClO}_3^- + \text{BCA}$ , por lo que al cuantificar aquel habrá que restarle el valor obtenido para éste con el MSD.



**Figura 9:** Cromatograma con las condiciones del gradiente final

### 6.5.2. Validación del procedimiento:

Definidas las mejores condiciones cromatográficas para la separación de todos los analitos propuestos, el método fue evaluado según los parámetros de linealidad (recta de calibrado), límite de detección y precisión.

#### Recta de Calibrado y Linealidad

Usando como disolvente el propio eluyente (fase móvil) se prepararon 5 disoluciones multicomponentes que contenían los 19 analitos. E inyectándolas por triplicado, se elaboraron las correspondientes rectas de calibrado con 5 puntos. Lógicamente, se eligieron concentraciones que, en la medida de lo posible, abarcaran el rango habitual de estos analitos en las aguas en general:

<b>ión</b>	<b>Punto 1</b> mg/L	<b>Punto 2</b> mg/L	<b>Punto 3</b> mg/L	<b>Punto 4</b> mg/L	<b>Punto 5</b> mg/L
F <sup>-</sup>	0.1	0.2	1	2	10
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.1	0.2	1	2	10
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.002	0.02	0.1	0.2	1
Cl <sup>-</sup>	2.5	5	25	50	150
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.1	0.2	1	2	10
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1	0.2	1	2	10
Br <sup>-</sup>	0.1	0.2	1	2	10
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1	0.2	1	2	10
HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.0	2	10	20	100
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	5	10	50	100	500
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
MCA	1	2	10	20	100
MBA	1	2	10	20	100
DCA	1	2	10	20	100
BCA	1	2	10	20	100
DBA	1	2	10	20	100
TCA	5	10	50	100	500
BDCA	5	10	50	100	500
CDBA	5	10	50	100	500
TBA	5	10	50	100	500

**Tabla 57:** Concentraciones de los 19 Analitos para la Recta de Calibrado

En la optimización de este método se ha perseguido, siempre que fuera posible, cuantificar con el detector de conductividad, más sensible y de uso más universal, y recurrir al de MS solo cuando fuera necesario.

Lógicamente, los aniones inorgánicos pudieron ser cuantificados en todos los niveles de concentración de los 5 puntos mediante el detector de conductividad. Para los HAAs era de esperar que este detector fuera mucho menos sensible y hubiera de hacerse con el de MS; sin embargo, éste también resultó poco sensible. A las concentraciones de los puntos 4 y 5 era posible cuantificar de forma indistinta con uno u otro detector, pero entre los puntos 1 y 2 ya solo podían cuantificarse por

conductividad  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  (éste restándole el valor de BCA) y, entre los haloacéticos, MCA, MBA, DCA, BDCA y CDBA. Por su parte, el MSD en el punto 1 alcanza a cuantificar solo MCA, MBA, DCA y BCA.

Al final se decidió que para las condiciones dadas aquí la cuantificación de los inorgánicos se realice mediante conductividad y la de los HAAs mediante MS.

### Límite de Detección

El límite de Detección (LD), se obtuvo mediante el criterio de Glaser consistente en realizar 7 inyecciones en el cromatógrafo de una disolución multicomponente de los analitos, en concentraciones de 2 a 5 veces el LD estimado. Y se aplica esta fórmula:

$$\text{LD} = 3.707 \text{ DE}$$

En la que DE es la desviación estándar de 7 determinaciones; y 3.707 la t de “student” para 6 grados de libertad y el 99% de probabilidad.

Como quiera que los aniones inorgánicos mayoritarios constituyen una matriz frecuente, aunque muy variable, en las aguas, se decidió obtener los LD inyectando los patrones de subproductos de cloración a un agua mineral comercial (Font Vella, manantial de Sigüenza), de mineralización y dureza (25.6°HF) moderadas.

Esta es la composición declarada en su etiqueta:

Agua Mineral Font Vella / Composición	
Cl-	14.4
SO4-	30.7
NO3-	14.8
Ca	79.3
Mg	23.1
K	0.93
Na	6.46
Bicarbonatos	309

**Tabla 58:** composición declarada en su etiqueta

Se inyectó en el cromatógrafo 7 veces una disolución multicomponente de los analitos en agua mineral, en concentraciones de 5 veces el LD estimado: 5  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{BrO}_3^-$ ,

MCA, MBA, DCA, BCA; 10 µg/L de ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, DBA; 50 µg/L de TCA, BDCA, CDBA y 100 µg/L de TBA. La Tabla 59 contiene los valores obtenidos.

### Precisión:

Se estudió la precisión del método en 2 niveles de concentración distintos: 2 y 5 µg/L para MCA, MBA, DCA, BCA; 4 y 10 µg/L para DBA; 20 y 50 µg/L para TCA, BDCA, CDBA; 40 y 100 µg/L para TBA. Para los aniones inorgánicos: 5 y 50 µg/L para el BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 10 y 500 µg/L para ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> y ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Se inyectaron 7 veces las 2 multicomponentes preparadas a cada uno de estos niveles. La Tabla 59 recoge los resultados expresados como coeficiente de variación:

$$CV (\%) = DE \times 100 / \text{valor medio}$$

HAA5/ ANIONES	TR (min)	Recta de Calibrado Y = a.x + b	R <sup>2</sup>	LD (µg/L)	Precisión en 2 niveles C.V (%).
MCA	10,7	Y = 26.93X + 14.053	0.9961	5.00	17.0 – 19.0
MBA	11,0	Y = 84.517X + 1359.1	0.9375	6,00	13.1 – 23.4
DCA	18,5	Y = 519.12X + 202.08	0.9974	3.35	3,0 – 13.4
BCA	19,1	Y = 61.123X + 685.62	0.9902	6.00	3.9 – 9.9
DBA	22,08	Y = 1531.2X + 8864	0.9675	5.28	5.4 – 12.2
TCA	38,12	Y = 149.96X + 1703.5	0.9918	8.16	3.1 – 6.4
BDCA	42,00	Y = 83.593X + 4730.4	0.8404	9.27	2.0 – 27.0
CDBA	50,11	Y = 1148.5X + 3939.4	0.9996	5.75	2.3 – 4.0
TBA	63,21	Y = 1573.3X + 5690.9	0.9975	14.0	3.0 – 6.0
FLORURO	8,36	Y = 1.9464X + 0.3029	0.9975		
CLORITO	10,01	Y = 0.3832 X - 0.245	0.9998	2.0	
BROMATO	11,60	Y = 0.2006X - 0.002	0.9974	1.0	
CLORURO	12,71	Y = 0.8434X - 0.3764	0.9997		
NIRITO	16,56	Y = 0.8931X - 0.3134	0.9999		
CLORATO	19,61	Y = 0.4268X - 0.1144	0.9949	1.0	
BROMURO	21,18	Y = 0.5898X - 0.0905	0.9982		
NITRATO	23,59	Y = 0.7709X - 0.0472	0.9998		
FOSFATO	26,28	Y = 0.43X - 0.129	1		
SULFATO	29,24	Y = 0.6094X + 1.1222	0.9999		

**Tabla 59:** Rendimiento del Método Analítico

\* La suma del LD de HAA5 de la legislación USA = 27.79 µg/L



### 6.5.3. Conclusión

El método optimizado mostró una buena linealidad en las concentraciones indicadas, permitiendo conocer los valores de los 9 HAAs y bromato, clorito y clorato a las concentraciones habitualmente encontradas en las aguas cloradas.

Los límites de detección para los HAAs resultan altos cuando se comparan con los de los métodos oficiales basados en cromatografía de gases. Como se ha dicho en el apartado **LEGISLACIÓN Y RECOMENDACIONES**, el máximo contemplado en la legislación de USA para 5 HAAs es de 60 µg/L; los valores individuales máximos contemplados por la O.M.S. son de 200, 50 y 20 µg/L, respectivamente para TCA, DCA Y MCA; con nuestro método la suma de los LD para los 5 HAAs es de 27.79 µg/L. Por tanto, el método claramente permite determinar la conformidad con la recomendación de la O.M.S.; para el caso de la legislación de USA, el método permite conocer cuándo los valores en un agua están dentro del límite legal.

### Estimación del contenido de HAAs en 8 capitales de provincia de Castilla y León

En Enero-2011 en 8 capitales de Provincia de Castilla y León se tomaron sendas muestras de agua de la red de distribución. Para detener las reacciones de formación de subproductos de cloración se añadía esta vez  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , evitando así introducir cloruro, uno de los posibles analitos del nuevo método. Las muestras, ya exentas de cloro libre, fueron enviadas en viales de vidrio topacio de 120 mL de capacidad y se analizaron por duplicado en el mismo día de llegar al laboratorio.

El contenido de cloro libre antes de añadir el carbonato de amonio se describe en la tabla.

Población	Cl <sub>2</sub> Libre
Ávila	0.67
Burgos	0.1
León	0.27
Palencia	0.3
Salamanca	0.2
Soria	0.25
Valladolid	0.4
Zamora	0.2

**Tabla 60:** Medida de Cloro residual en las muestras

Población	MCA (µg/L)	MBA (µg/L)	DCA (µg/L)	BCA (µg/L)	DBA (µg/L)	TCA (µg/L)	BDCA (µg/L)	CDBA (µg/L)	TBA (µg/L)	Total (µg/L)
Ávila	102	ND	35	ND	ND	ND	ND	ND	ND	137
Burgos	105	ND	7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	112
León	ND	ND	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4
Palencia	48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	48
Salamanca	ND	52	32	ND	7	ND	ND	ND	ND	91
Soria	ND	ND	112	ND	ND	ND	ND	ND	ND	112
Valladolid	89	34	7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	130
Zamora	114	84	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	198

**Tabla 61:** Cuantificación de HAAs mediante el MSD

Población	Bromato (µg/L)	Clorito (µg/L)	Clorato (µg/L)
Ávila	10	204	287
Burgos	19	107	429
León	12	283	328
Palencia	11	279	279
Salamanca	23	70	270
Soria	10	108	909
Valladolid	10	186	313
Zamora	21	146	596

**Tabla 62:** Cuantificación de  $BrO_3^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $ClO_3^-$  mediante el CD

Se observa que todas las muestras poseen un valor de bromato próximo al límite o claramente mayor; como suele ocurrir, clorito es siempre inferior a clorato; solo una excede lo recomendado por la O.M.S. para clorato.

## **CONCLUSIONES**



## 7. CONCLUSIONES

**1ª.** Durante los años 2006, 2007 y 2008, se ha realizado una **monitorización de THMs** en aguas destinadas a consumo humano **obtenidas de aguas superficiales**, basada en un único muestreo hacia final de verano —en general la época de mayores niveles. Tomando como referencia lo descrito en el año 2002, con un valor para la mediana de 163 µg/L y de 211 µg/L en el percentil-75, se observó una **notable y progresiva disminución de los niveles de THMs** hasta medirse en el año 2008 valores de 19.5 µg/L de mediana y de 44 µg/L en el percentil-75, con un máximo de 92 µg/L, **todos ellos por tanto por debajo del nuevo límite legal de 100 µg/L.**

**2ª.** Se realizó una **exploración de los niveles de THMs en piscinas públicas climatizadas** de Castilla y León, basada en una medida puntual sobre 45 de ellas. Aunque la normativa de piscinas no contempla límite para THMs, se pudo observar que sólo 2 de ellas están en torno o por encima de 100 µg/L. Sin embargo y a la luz de la forma de exposición mayoritaria en este caso —la inhalación— hay que destacar como dato negativo el que **con gran diferencia fue el cloroformo el más abundante o el único en 34 de las 45 piscinas**, precisamente el más volátil de los 4 THMs.

**3ª.** Durante los años 2007 y 2008 se ha realizado una **monitorización de bromato, clorito y clorato en las aguas desinfectadas con reactivos de hipoclorito**, con un total de 509 muestras. Respectivamente para cada año, los valores de la mediana fueron de 20.5 y 5.0 µg/L de bromato, resultando que en el año 2007 un 19% incumplía el valor paramétrico entonces vigente, mientras en el 2008 solo fueron 2 casos. Para el nuevo límite en vigor en Enero-2009 el incumplimiento, de no modificarse esto, alcanzaría respectivamente a un 40.3% y 18% de los abastecimientos. **Las concentraciones de bromato** aquí descritas son **las mayores encontradas** en bibliografía para estudios similares.

**4ª.** En lo referente a **clorito y clorato** los resultados mostraban, salvo en 6 casos, valores en las aguas muy por debajo del límite de 700 µg/L recomendado por la O.M.S.

5<sup>a</sup>. Durante el año 2008 se estudió el contenido de **bromato, clorito y clorato en los reactivos desinfectantes**. Más del 80% de las disoluciones de hipoclorito sódico contenían bromato, con una mediana de 1,022 mg/L. Este valor es de 1 a 2 órdenes de magnitud superior al descrito en cuatro estudios similares de países distintos al nuestro, lo que **revela una alta concentración de bromuro en buena parte de las salmueras** empleadas en la industria de cloro-sosa cuyo hipoclorito es luego distribuido en Castilla y León.

6<sup>a</sup>. Además, se observó una **enorme variación en las concentraciones de bromato** para un mismo proveedor de hipoclorito sódico, producida por el frecuente cambio de fabricante. Todo ello es atribuible a la **falta de especificación de bromato para este reactivo en la Norma Española UNE-EN 901**. Ésta, con título "*Productos químicos utilizados en el tratamiento del agua destinada al consumo humano. Hipoclorito sódico*" (1999), no hace referencia alguna a bromato.

7<sup>a</sup>. Por primera vez en la literatura científica **se describe la presencia de bromato en tabletas de hipoclorito cálcico**.

8<sup>a</sup>. A pesar de que las **condiciones de conservación** de las disoluciones de hipoclorito en las potabilizadoras **eran correctas, las concentraciones en cloro activo eran enormemente variables** (2 a 16 g/100 mL, y un percentil-25 de 4 g/100 mL). Esto revela una **enorme pérdida de cloro activo** en este percentil-25 (que pasará a clorito y clorato), pérdida que **obligará a una sobredosificación de desinfectante** introduciendo entonces aún mayores cantidades de clorito y clorato, e introduciendo además mayores cantidades de bromato al agua. Las tabletas de hipoclorito cálcico contenían, sin embargo, cantidades mucho menores de clorito y clorato.

9<sup>a</sup>. Se ha explorado el desarrollo de un **método de análisis de los 9 ácidos haloacéticos, simultáneo a bromato, clorito y clorato** y a los 7 aniones inorgánicos habitualmente presentes en las aguas, mediante cromatografía iónica con detectores de conductividad y espectrometría de masas. La **precisión** para los HAAs en el nivel más bajo de concentración oscila entre 4.0 y 27.0 µg/L; los **límites de detección** (3.35 a 14.0 µg/L) resultan altos cuando se comparan con los de los métodos oficiales

basados en cromatografía de gases. El método permite determinar la conformidad con la recomendación de la O.M.S.; para el caso de la legislación de USA, al menos permite conocer cuándo los valores en un agua están dentro del límite legal.

**10ª.** Una **aplicación de este método a las aguas de las 8 capitales de provincia de Castilla y León** en Enero de 2011 encontró valores de HAAs entre 4 µg/L en León y 198 µg/L en Zamora. El análisis simultáneo de los inorgánicos mostró que todas poseen un valor de bromato próximo al límite vigente o claramente mayor y que, como suele ocurrir, clorito es siempre inferior a clorato y solo una excede lo recomendado por la O.M.S. para éste.





## **BIBLIOGRAFIA**



## 8. BIBLIOGRAFIA

Adin, A., Katzhendler, J., Alkaslassy D., and Rav-Acha, C. (1991). *Trihalomethane formation in chlorinated drinking waters: a kinetic model*. Wat. Res. 25, pp. 797–805.

Aggazotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E., Prediere, G. (1990). *Environmental and biological monitoring of chloroform in door swimming pools*. Journal of Chromatography A, 710 pp181-190.

Aggazotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E., Prediere, G. (1998). *Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethane in indoor swimming pools*. The science of the Total Environmental, 217 pp 155-163.

American Chemistry (2003). *Drinking Water Chlorination: A review of Disinfection Practices and issues. Chapter 6: Comparing alternative Disinfection methods*. From: [http://www.americanchemistry.com/chlorine/sec\\_content.asp](http://www.americanchemistry.com/chlorine/sec_content.asp)(accessed 18/06/2009).

Andrews, S.A, and Huck, P.M (1996). *Using fractionated organic matter to study ozonation by-product formation. Disinfection by-products in water treatment*. P 411, Lewis. Boca Raton, FL, EEUU.

ANSI- (2005). American National Standards Institute. Revision to NSF/ANSI, N° 39 Grupo de studio 2.

Amy, G.L, Tan, L., Davis, M.K (1991). *The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation*. Water Res. 25: 191.

Archer, A.D., Singer, P.C (2006a). *An evaluation of the relationship between SUVA and MON., coagulation using the ICR database*. Journal American Water Works Association, 98 (7) pp 110-123.

Archer, A.D., Singer P.C (2006b). *Effect of the SUVA and enhanced coagulation or removal of TOX precursors*. Journal American Water Works Associations. 98 (8) pp 97-107.

Armenter, J.L., Fernández, J.M.(2003). *XXIII Jornadas Técnicas AEAS(1). Asociación Española de Abastecimiento de Agua y Saneamiento*, Salamanca-España.

Asami, M., Kosaka K., and Kunikane, S. (2009). *Bromate, Chlorate, Chlorite and Perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply*. J. Water Supply Res. Technol. 58 pp 107-115.

Arora, H., LeChevallier, M.W., Dixon, K.L.(1997). *DBP Occurrence survey*. Journal American Water Works Association, 89(6) p 60-88.

- AWWA (American Water Works Association 5th ed.1999). *Water quality and Treatment: a handbook of community water supplies* vol. 12, McGraw-Hill, New York pp. 11–12.
- AWWA-APHA(1998) Method 6551B. *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*, ed. L.S. Clesceri, A. E. Greenberg and A.D. Eaton, Washington, DC, USA, 19<sup>th</sup>.
- Backer, L.C., Ashley, D.L., Bonin, M.A., Cardinali, F.L., Kieszak, S.M. and Wooten, J.V. (2000). *Household exposures to drinking water disinfection by-products: whole blood trihalomethanes levels*, *J. Expos. Anal. Environ. Epidemiology*, 10, pp 321-326.
- Baribeau, H., Prevost, M., Desjardins, R., Lafrance, P., Gates, D.J.(2002). *Chlorite and chlorate ion variability in distribution systems*, *J. Am. Water Works Assoc.* (94) pp 96 – 105.
- Barron, L., Paull, B. (2004). *Direct detection of trace haloacetates in drinking water using microbore chromatography improved detector sensitivity using a hydroxide gradient and a monolithic ion-exchange type suppressor*. *J. Chromatogr A*, 1047, pp 205-212.
- Bayzidur, R., Driscoll, T., Cowie, C., and Armstrong, B.K. (2010). *Disinfection by-products in drinking water and colorectal cancer: a meta-analysis*. *Int. J. Epidemiol.* 39 (3): pp 733-745.
- Bell-Ajy, K., Abbaszadegan, M., Ibrahim, E., Verges, D., LeChevallier, M. (2000). *Conventional and optimised coagulation for NOM removal*. *J. Am. Water Works Assoc.* 92(10) pp 44-58.
- Bellar T. A., Lichtenberg J. J., Kroner R. C. (1974). *The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water*. US Environmental Protection Agency Research Report, EPA-670/4-74-008.
- Bolyard, M., Fair, P.S., Hautman, D.P. (1992). *Occurrence of chlorate in hypochlorite solutions used for drinking water disinfection*, *Environ. Sci. Technol.* 26, pp 1663–1665.
- Bolyard M, Fair P.S, Hautman, D.P. (1993). *Sources of chlorate ion in U.S. drinking water*. *J Am Water Works Assoc* 85(9):pp 81–87.
- Bolto B., Dixon D., Eldridge R., King S. (2002). *Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange*. *Water research* 36 (20):pp 5066-5073.

- Bouland, S., Duguet, J.P and Montiel. A. (2005). *Evaluation of Bromate ions level introduced by- Sodium Hypochlorite During post-desinfection of Drinking Water*. Environmental Technology, vol. 25 pp 123-125.
- Bove F.J., Fulcomer M.C., Klotz J.B., Esmart J., Dufficy E.M., and Savrin J.E.(1995). *Public drinking water contamination and birth outcomes*. Am J Epidemiology 141(9): pp 850–862.
- Bousher, A., Brimblecombe, I., Midgley.(1989). *Kinetics of reactions in solutions containing Monochloramine and Bromide*. Wat. Res. Vol. 23, No. 8, pp. 1049-1058.
- Buffle,J., Greter,F.L., and Haerdi, W. (1977). *Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes*, Anal. Chem. 49 pp. 216–222.
- Bull R.J, Sánchez I.M, Nelson M.A, Larson JL, Lansing, A.L (1990). *Liver tumour induction in B6C3F1 mice by dichloroacetate and trichloroacetate*. Toxicology, 63: pp 341-359.
- Cantor K. P., Lynch C. F., Hildesheim M. E., Dosemeci M., Lubin J., Alavanja M., Craun G. (1999). *Drinking water source and chlorination byproducts in Iowa. III. Risk of brain cancer*. Am. J. Epidemiology, v.150, pp 552-560.
- Cantor, K. P., Lynch, C. F., Hildesheim, M. E., Dosemeci, M., Lubin, J., Alavanja, M., Craun, G.(1998). *Drinking water source and chlorination byproducts. I. Risk of bladder cancer*. Epidemiology, v.9, pp 21-28.
- Cantor, K.P. (1997). *Drinking Water and Cancer*. Cancer causes control (8), pp 292-308.
- Cantor K.P, Hoover R, Hartge P, Mason T.J, Silverman D.T, Altman R, Austin D.F, Child M.A, Key C.R, Marrett L.D, Myers M.H, Narayana A.S, Levin L.I, Sullivan J.W, Swanson G.M, Thomas D.M, West D.W (1987). *Bladder cancer, drinking water source and tap water consumption: a case-control study*. J. Nat. Cancer Inst. 79 (69), pp 1269-1279.
- Chisholm K., Cook A., Bower C., Weinstein P. (2008). *Risk of birth defects in Australian communities with high brominated disinfection by-product levels*. Environ. Health Perspect. 116, pp. 1267–1273.
- Cemeli E, Wagner E.D, Anderson D, Richardson S.D, Plewa M.J. (2006). *Modulation of the cytotoxicity and genotoxicity of the drinking water disinfection byproduct iodoacetic acid by suppressors of oxidative stress*. Environ Sci Technol 40, pp. 1878–1883.

- Cedergren, M.I., Selbing, A.J., Lofman, O. and Kallen, B. (2002). *Chlorination byproducts and nitrate in drinking water and risk of congenital cardiac defects*. Environ. Research section A 89, pp. 124-130.
- Chang, L.W., Daniel, F.B., DeAngelo, A.B. (1992). *Analysis of DNA strand breaks induced in rodent liver in vivo, hepatocytes in primary culture, and a human cell line by chlorinated acetic acids and chlorinated acetaldehydes*, Environ. Mol. Mutagen. 20 pp. 277–288.
- Chang, E.E., Lin, Y.P., Chiang, P.C., (2001). *Effects of Bromide on the Formation of THMs and HAAs*. *Chemosphere* 43: pp. 1029-1034.
- Cheng, W.P., Chi, F.H. (2003). *Influence of eutrophication on the coagulation efficiency in reservoir water*. *Chemosphere* 53 (7), pp 773-778.
- Clapp, C.E and Hayes, M.H.B, (1999). *Sizes and Shapes of Humic Substances*. *Soil Sci.* 164 pp. 777-788.
- Chlorine Institute, Inc. Bromate in Sodium Hypochlorite – Potable Water Treatment, (2004). [from: www.chlorineinstitute.org/files/bromateinNaOCl\\_potable\\_watertreatment.pdf](http://www.chlorineinstitute.org/files/bromateinNaOCl_potable_watertreatment.pdf) (accessed 21/06/2009).
- Chu, H., Nieuwenhuijsen, M.J. (2002). *Distribution and determinants of trihalomethane concentrations in indoor swimming pools*. *Occup. Environ. Med.*, 59, pp. 243-247.
- Cotton SA, Wilkinson G. (1988). *Comprehensive inorganic chemistry*. 5th ed. New York: John Wiley & Sons. p. 566.
- Costa, A. M. (1994). *Análise histórica do saneamento no Brasil*. Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública - Escola Nacional de Saúde Pública - FIOCRUZ. *Revista de Saude Pública do Brasil*. 123, pp. 187.
- Croue, J. P., Martin B., Deguin A. and Legube B. (1993). *Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a reservoir water. Proceedings of the Natural Organic Matter in Drinking Water*. Workshop, AWWA Research Foundation and Lyonnaise des aux, Chamonix, France, pp. 43–51.
- DeAngelo A.B., Daniel F.B., Most B.M., Olson G.R (1996). *The carcinogenicity of dichloroacetic acid in the male Fisher 344 rat*. *Toxicology*, 114, pp. 207-221.
- DeAngelo, A.B., Daniel, F.B. Most, B.M., Olson, G.R. (1997). *Failure of monochloroacetic acid and trichloroacetic acid administered in the drinking water to produce liver cancer in male F344/N rats*. *J.Toxicol.Environ.Health.* 52, pp. 425-445.

Delker, D., Hatch, G., Allen, J., Crissman B., George, M., Geter, D., Kilburn, S., Moore, T., Nelson, G., Roop, B., Slade, R., Swank, A., Ward, W., DeAngelo, A. (2006). *Molecular biomarkers of oxidative stress associated with bromate carcinogenicity*, Toxicology 221 pp 158–165.

Dionex- Application note 217. Determination of Haloacetic Acids in water Using IC-ESI-MS/MS.

Directiva 96/61/CEE, relativa a la prevención y control integrados de la contaminación

Dodds, L., King, W.D (2001). *Relation between trihalomethane compounds and birth defect.*, Occup. Environ. Med. 58, pp. 443–446.

Dodds L., King W.D., Allen A.C., Armson B.A., Fell D., and Nimrod C.(2004). *Trihalomethanes in public water supplies and risk of stillbirth*. Epidemiology v.15, n.2, pp. 179- 186.

Doré, M. (1989). *Chemistry of Oxidants and Water Treatment* , Edit. Lavoisier Tec & Doc., Paris (in French).

Do, M.T; Birkett, N.J; Johnson, K.C; Krewski, D; Villeneuve, P. (2005). *Chlorination Disinfection By-products and Pancreatic cancer Risk*. Canadian Cancer Registres Epidemiology Research Group. Environmental Health Perspectives. V. 113(4), pp. 418-424.

DX Group Chemical News. Bromate in sodium hypochlorite (2005). From: [http://www.dxgroup.com/dxgroup\\_chemicalnews.html](http://www.dxgroup.com/dxgroup_chemicalnews.html)(accessed 20/06/2009).

E.E.C., (1998). *Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption*. Official Journal of the European Communities 330/32, 5.12.98.

E.E.C.(2009). Revision of the Drinking Water Directive. Available at: [http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/revision\\_en.html](http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/revision_en.html).

EUREAU, (2008). Revision of the Drinking Water Directive 98/83/EC. Stakeholder Forum – 06/05/2008. EUREAU Comments on Chemical Parameters. Available at: [http://www.eureau.org/publications/2008.05.06\\_revision\\_position\\_paper\\_dwd\\_chemical\\_parameters.pdf](http://www.eureau.org/publications/2008.05.06_revision_position_paper_dwd_chemical_parameters.pdf).

ENOHSA- Ente Nacional de Obras Hídricas de Saneamiento (2003). Capítulo X – Desinfección pp.1-26.

- Fair, G. M., Geyer, J.C., Okun, D. A., (1990). Ingeniería sanitaria y de aguas residuales: purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales. 628.1 F163 (1) Méjico.
- Fantuzzi, G., Righi, E., Prediere, G., Ceppelli, G., Gooba, F., Aggazzoti, G. (2001). *Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools*. The Science of the Environment, 264, pp. 257-265.
- Font-Ribera, L., Espugles, A., Ballester, F., Martínez-Argueles, B., Tardón, A., Freire, C., Fernández, M.F., Carrasco, G., Cases, A., Sunyer, J., Villanueva, C.M. (2010). Trihalometanos en el agua de piscinas en cuatro zonas de España participantes en el proyecto INMA. Gac.Sanit, 24 (6), pp.483-486.
- García Ara, L.J, (2000). *El agua, el cloro y los seres vivos*. Documentación Grupo ARAGONESAS – Paseo de Recoletos N°27. Madrid (28004).
- García-Villanova, R.J., Blanca Mera, B., Gonzalez Paramás, A.M., Hernandez Hierro, J.M., Ardanuy Albajar, R.A., Toruño Fonseca, I. M. (2010). *A multi-year survey of organic disinfection by-products in drinking waters of Castilla y León, Spain. The need and difficulty to comply with the legal limit of 2010*. Journal Environmental Monitoring 12, pp. 200-207.
- García-Villanova, R. J (2003). *Nuevo Siglo, Nuevos Riesgos Sanitarios y Ambientales en el Agua*. Revista de Salud Ambiental de la Sociedad Española de Salud Ambiental. 3 (2) pp. 75-85 Valencia.
- García-Villanova R. J., García C., Gómez J .A., García M. P., Ardanuy, R. (1997<sup>a</sup>). *Formation, evolution and modelling of trihalomethanes in the drinking water of town: I. at the municipal treatment facilities*. Water Research, 31(6) pp. 1299-1308.
- García-Villanova R. J., García C., Gómez J. A., García M. P., Ardanuy, R. (1997<sup>b</sup>). *Formation, evolution and modelling of trihalomethanes in the drinking water of town: II. at the municipal treatment facilities*. Water Research, 31(6) pp. 1405-1413.
- Giller, S., Le Curieux, F., Erb, F., and Marzin, D. (1997). *Comparative genotoxicity of halogenated acetic acids found in drinking water*. Mutagenesis 12 (1997), pp. 321–328.
- Glaser, J.A., Forest, D.L., Mckee, G.D., Quave, S.A. y Budde, W.L. (1981). *Trace Analyses for Wastewater*. Envirom.Sci. Technol., 15, pp.1426-1435.
- Gottlieb M.S., Carr, J.K., Clakson, J.R. (1982). *Drinking water and cancer in Loisiaana. A retrospective mortality study*. American Journal Epidemiol, 116: pp 652-667.



- Gordon, G., L. Adam, and Bernard Bubnis. (1995). *Minimizing Chlorate Ion Formation in Drinking Water When Hypochlorite Ion Is the Chlorinating Agent*. *Journal American Water Works Association*, 87 (6), pp. 97-106.
- Gordon. G., Adam L.C, Bubnis, B.P, Hoyt, B., Gillette, S.J, Wilczak, A. (1993). *Controlling the formation of chlorate ion in liquid hypochlorite feedstocks*. *J Am Water Works Assoc* 85 (9), pp. 89–93.
- Gordon, G., Sloopmaekers, B., Tachiyashiki, S., Wood,D.W.,(1990) *Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide*. *J.Am.WaterWorks Assoc*. 82, pp. 160–165.
- Goufinopoulos, S.K. (2000). *The Occurrence of Trihalomethane in Drinking Water in Greece*. *Chemosphere*, 41, pp. 1761-1767.
- Goufinopoulos S.K., and Arhonditsis, G.B. (2002). *Multiple regression Models: A Methodology for evaluating Trihalomethane concentration in drinking water from raw water characteristics*. *Chemosphere* 47, pp. 1007-1018.
- Greenpeace España (2008). *La Industria del Cloro: Contaminación silenciosa. Análisis de los vertidos al agua de las plantas productoras de cloro en España*. Disponible en:<http://www.greenpeace.es> consultado en 20/09/2010.
- Graves, C.G., Matanoski, G.M., and Tardiff, R.G. (2000). *Weight of evidence for an Association between Adverse Reproductive and Developmental Effects and Exposure to Disinfection by-products: A Critical Review Regulatory*. *Toxicology and Farmacology* 34, pp.103-124.
- Gray, N.F. (1994). *Calidad del Agua Potable. Problemas y Soluciones*. John Willey & Sons Ltd. Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- Hard, G.C., Boorman, G.A., Wolf, D.C (2000). *Re-evaluation of the 2 year chloroform drinking water carcinogenicity bioassay in Osborne-Mendel rats supports chronic renal tubule injury as mode of action underlying the renal tumor response*. *Toxicol.Sci.* 53, pp. 237-244.
- Heller-Grossman,L., Manka,J., Limoni-Relis,B., Rebhun,M.,(1993): *Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water*. *Water Res.* 27, pp. 1323-31.
- Hildesheim, M. E., Cantor, K. P., Lynch, C. F., Dosemeci, M., Lubin, J., Alavanja, M., Craun, G. (1998). *Drinking water source and chlorination by-products. II. Risk of colon and rectal cancers*. *Epidemiology*, v.9, pp. 29-35.

- Holmes-Farley, S.R. (2004). *Organic Compounds in the Reef Aquarium*. Biotechnology & Environmental Sciences 6(2), pp. 197-201.
- Hwang B.M, Jaakkola J.J.K Guo H.R (2008). *Desinfección del agua y el riesgo de defectos congénitos específicos: Estudio transversal en una población de Taiwán*. Environ Health 7, pp .23-28.
- IARC, (2004). *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, Including Arsenic* vol. 84, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
- IPCS (2000). *Disinfectants and disinfectant by-products*. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud, Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (n.º 216 de la serie de la OMS Criterios de Salud Ambiental).
- IPCS (2004). *Chloroform*. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud, Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (Documento internacional conciso sobre evaluación de sustancias químicas n.58).
- Joint Research Centre (1997). *Exposure of the European Population to Trihalomethanes in drinking water (2)*. Luxembourg Office for Oficial Publications of the European Communities.
- Kampioti A.A.,and Stephanou, E.G.,(2002).*The impact of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated water'*. Water Research, 36 (10), pp. 2596-2606.
- Kargalioglu, Y., McMillan, B.J., Minear, R.A., Plewa, M.J., (2002). *Analysis of the cytotoxicity and mutagenicity of drinking water disinfection by-products in Salmonella typhimurium, Teratogen. Carcinogen. Mutagen.* 22 pp 113–128.
- Kavanough, M.C., Trussell, A.R., Cromer, J. and Trussel, R.R. (1980). *An empirical Kinetic model of THM formation: Applications to meet the proposed THM standards*. Journal American Water Works Association, 72 pp, 578-582.
- Keegan. T., Whitaker, H., Nieuwenhuijsen, M.T., Toledano, M.B., Elliott, P., Fawell, J., Wilkinson, M., and Best. N. (2001). *Use of routinely collected data on trihalomethane in drinking water for epidemiological purposes*. Occup. Environmental Med. 58(7), pp. 447-452.
- Keith, J.D., Pacey, G.E., Cotruvo, J.A., Gordon Gilbert (2006). *Experimental results from the reaction of bromate ion with synthetic and real gastric juices*. Toxicology 221, pp. 225-228.

- King W.D, Marrett L.D (1996). *Case-control study of bladder cancer and chlorination by-products in treated water* (Ontario, Canada). *J.Cancer Causes Contr.* V.7(6), pp. 596-604.
- King, W.D., Marrett, L.D., Woolcott, C.G. (2000a). *Case-control study of colon and rectal cancers and chlorination by-products in treated water.* *Cancer Epidemiol. Biomark. Prev.* 9, pp. 813-818.
- King, W.D., Dodds, L., Allen, A.C. (2000b). *Relation between stillbirth and specific chlorination by-products in public water supplies.* *Env. Health Persp.* 108, pp 883-886.
- King, W.D., Dodds, L., Allen, A.C, Armson, B.A, Fell D, Nimrod, C. (2005). *Haloacetic acids in drinking water and risk for stillbirth.* *Occup. Env. Med.* 62, pp. 124-127.
- Klotz, J.B., Pynch, L.A (1999). *Neural tube defects and drinking water disinfection by-products,* *Epidemiology* 10, pp. 383–390.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson,S.D., Salvador, J. P., Chinn, R., Michael J. S., Onstad, G.D and Thruston, A.D.(2006). *Occurrence of a New Generation of Disinfection Byproducts.* *Environ. Sci. Technol.,* 40 (23), pp. 7175–7185.
- Krasner, S.W., Owen, D.M., Cromwell, J.E., (1996). *Water disinfection and natural organic matter. Characterization and control.* ed. Roger A. Minear and Gary L. Amy, ACS Symposium Series, 649, pp. 11–23.
- Krasner S.W., McGuire M.J., Jacangelo J.G., Patania N.L., Reagen K.M., and Aieta E.M. (1989). *The occurrence of disinfection byproducts in US drinking water.* *J Am Water Works Assoc* 81, pp 41–53.
- Kohei, U., Hiroshi, W., and Takao, T. (1983). *Empirical rate equation for THM formation with chlorination of humic substances in water.* *Water Res.* 17, pp. 1797–1802.
- Kroer, N. (1993). *Growth Efficiency on Natural Dissolved Organic Matter.* *Limnology and Oceanography,* v.8 (6) pp. 1282-1290.
- Kurokawa, Y., Takamura, N., Matsushima, Y., Imazawa, T. & Hayashi, Y. (1984). *Studies on the promoting and complete carcinogenic activities of some oxidizing chemicals in skin carcinogenesis.* *Cancer Lett.,* 24: pp 299-304.
- Kurokawa, Y.,Takayama, S.,Konishi, Y., Hiasa,Y.Asahina,S.,Takahashi,M.,Maekawa,A and Hayashi,Y.(1986). *Long-term in Vivo Carcinogenicity Tests of Potassium Bromate, Sodium Hypochlorite,and Sodium Chlorite Conducted in Japan.* *Environmental Health Perspectives* Vol. 69, pp. 221-235.

- Lee, K.J., Kim, B.H., Hong, J.E., Pyo, H.S., Park, S.-j., Lee, D.W (2001). *A Study on the Distribution of Chlorination By-Products (DBPs) In Treated Water in Korea* Water res. 35 (12), pp. 2861-2872.
- Lekkas T.D., and Nikolaou, A.D. (2004). *Development of Predictive Models for the Formation of Trihalomethanes and Haloacetic Acids during Chlorination of Bromide-Rich Water*. Water Qual. Res. J. Volume 39, No. 2, pp. 149–159.
- LeChevallier, W. Y (1990). *Disinfecting biofilms in a model distribution system*. Journ. AWWA, Vol. 82.
- Liang, L., Singer, P. (2003). *Factors Influencing the Formation and Relative Distribution of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in Drinking Water*. Environ. Sci. Technol. 37, pp. 2920-2928.
- Liebman, H., (1979). *Terra, um planeta inabitável: da antigüidade ,até os nossos dias, toda a trajetória poluidora da humanidade*. Rio de Janeiro: Biblioteca do Exército.
- Lifongo, L.L., Bawden, D.J., Brimbleconbe, P.(2010). Thermal degradation of haloacetic acids in water. International Journal of the Physical Science. 5 (6), pp.738-747.
- Lilly, P.D., Ross, T.M., Pregram R.A., (1997). *Trihalomethanes Comparative Toxicity: Acute Renal and Hepatic Toxicity of Chloroform and Bromodichloromethane Following Aqueous Gavage*. Fundamental and Applied Toxicology, 40 pp. 101-110.
- Lin, T.F., Hoang, S.W., (2000). *Inhalation exposure to THMs from drinking water in south Taiwan*. Sci. Total Environ. 246 (1), pp. 41–49.
- Liu, Y., y Mou, S. (2003). *Determination of trace levels of haloacetic acids and perchlorate in drinking water by ion chromatography with direct injection*. J. Chromat .A 997, pp. 225-235.
- Liu, Y., Mou, S., Chen, D (2004). *Determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1039 pp. 89–95.
- Lopez-Avila, V., Liu, Y., and Charan, C.(1999). *Determination of haloacetic acids in water by ion chromatography - Method development*. J. AOAC Int. 82 pp. 689-704.
- Loos, R., and Barcelo, D. (2001). *Determination of haloacetic acids in aqueous environments by solid-phase extraction followed by ion-pair liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometric detection*. Journal Chromatogr. A 938 pp. 45-55.

- McGuire, M. J.; McLain, J. L.; Obolensky, A. (2002). *Information Collection Rule Data Analysis*. AwwaRF and AWWA: Denver, CO.
- Magnus, P., Jaakkola, J.J., Skrondal, A., Alexander, J., Becher, G., Krogh, T., Dybing, E. (1999). *Water chlorination and birth defects*. *Epidemiology* 10, pp.513–517.
- Malcolm M.S., Weinstein P., Woodward A.J (1999). *Something in the water? A health impact assessment of disinfection by-products in New Zealand*. *N Z Med Journal* 112, (1098): pp.404-407.
- Martí JM. (2003). *Water treatment/Tratamiento de aguas*. Barcelona: STENCO.
- Matus, A.M., (2009). *Aplicaciones, Uso y Manejo Adecuado del Cloro- Monografía- Facultad Veracruzana de Ciencias Químicas-Méjico*.
- Melnick, R.L., Nyska, A., Foster, P.M., Roycroft, J.H., Kissling, G.E. (2007). *Toxicity and carcinogenicity of the water disinfection byproduct, dibromoacetic acid, in rats and mice*, *Toxicology* 230, pp.126–136.
- Meng, L. Wu, S., Ma, F., Jia, A. Hu, J. (2010). *Trace determination of nine haloacetic acids in drinking water by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A* pp. 1-16.
- Marret, L.D., King, W. (1995). *Great lakes basin cancer risk assessment: a case-control study of cancers of the bladder, colon, and rectum*. Ottawa, Canada. Bureau of chronic disease epidemiology, Health Canadá.
- Miltner, R. (1976). *The effect of chlorine dioxide on trihalomethanes in drinking water*, Ph.D. Dissertation, University of Cincinnati.
- Müller, J.W and Uden, P.C. (1998). *Specialized Conference on drinking water distribution with or without disinfectant residual. International*. Water Services Association. Mülheim an der Ruhr, Germany.
- NSF/ANSI (2005). International/American National Institute of Standards). Standard 60. *Drinking Water Treatment Chemicals - Health Effects*, NSF International, Ann Arbor, Michigan: 148 pages.
- Nair, L.M., Saari-Nordhaus, R., Anderson Jr, J.M (1994). *Determination of Haloacetic Acids by ion chromatography*. *J. Chromatogr. A* 671, p. 309.
- Nieuwenhuijsen M.J., Toledano M.B., Eaton N.E., Fawell J., and Elliott P. (2000). *Chlorine disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review*. *J Occup Environ Med* 57: pp.73–85.

- Nieuwenhuijsen, M.J (2005). *Adverse reproductive health effects of exposure to chlorination disinfection by products*. *Global Nest* 7: pp.1-15.
- Nieuwenhuijsen M.J., Toledano M.B., Bennett J., Best N., Hambly, P., de Hoogh, K.(2008). *Chlorination disinfection by-products and risk of congenital anomalies in England and Wales*. *Environ Health Perspect* 116, pp.216–222
- Niemiski, E.C., Chaudhuri, S., Lamoreaux, T. (1993). *The Occurrence of DBPs in Utah Drinking Waters*. *Journal American Works Association*, 85(9) pp.98-105.
- Nissinen, T.K., Miettinen, I.T., Martikainen, P.J., Vartiainen, T. (2002). *Disinfection by-products in Finnish drinking waters*. *Chemosphere*, 48: pp.9-20.
- Nikolaou, A.D., Goufinopoulos, S.K., Lekkas T.D., Arhonditis, G.B. (2004). *Factores Affecting the formation of Organic By-Product During Water Chlorination: A Bench-Scale Study*. *Water, Air, and Soil Pollution* 159: pp.357-371.
- Noot, D.K., Anderson, W.B., Daignault, S.A., Williams, D.T., Huck, P.M. (1989). *Evaluating treatment processes with the Ames mutagenicity assay*. *J. Am. Water Works Assoc.* 81, pp.87-102.
- Norma española- UNE-EN 901, MAIO (2000). Productos químicos utilizados en el tratamiento del agua destinada al consumo humano. Hipoclorito Sódico.
- Orden SCO/3719/2005 sobre sustancias para el tratamiento del agua destinada a la producción de agua de consumo humano. B.O.E. núm. 287 Dic. 1, 2005).
- Owen, D.M., Amy, G.L., Chowdhry, Z.K. (1993). *Characterization of Natural Organic Matter and Its Relationship to Treatability*, AWWA Research Foundation, Denver, Colorado.
- Pacific Institute, (2003) –Instituto del Pacífico para el estudio y desarrollo del medio ambiente. Enfoque sobre el Agua, actualización de informe anual. [www.pacinst.org](http://www.pacinst.org).
- Palau, M., (1998) Spanish Government representative for negotiations of Directive 98/83/CE, personal communication.
- Paull, B. and Barron L. (2004). *Using ion chromatography to monitor haloacetic acids in drinking water: a review of current technologies*. *Journal of Chromatography A*, 1046 pp.1–9.
- Palacios M, Pampillon J.F, Rodríguez M.E. (2000). *Organohalogenated compounds levels in chlorinated drinking waters and current compliance with quality standards throughout the European union*. *Water Res.* 34(3):pp.1002–16.

- Pavón, J.L.P., Martín, S.H., Pinto, C.G., Cordero, B.M., (2008). *Determination of Trihalomethanes in Water Samples: A review. Analytica Chimica Acta* 629: pp.6-23.
- Peters, C J., Young, R.J., Perry, R. (1980). *Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination of humic materials. Environmental Science and Technology*, 14 pp 1391-1395.
- Platikanov, S., Puig, X., Martín, J. Tauler, R. (2007). *Chemometric modeling and prediction of trihalomethane formation in Barcelona's water works plant. Water Research* 41 pp.3394 – 3406.
- Plewa, M.J., Kargalioglu, Y., Vanker, D., Minear, R.A., Wagner, E.D. (2002). *Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products. Environ. Mol. Mutagen.* 40, pp.134–142.
- Plewa, M. J.; Wagner, E. D.; Jazwierska, P.; Richardson, S. D.; Chen, P. H.; McKague, A. B. (2004). *Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts.* 38 (18), pp.4713-4722.
- Poul, J.M., Huet, S., Godard, T., Sanders, P., (2004). *Lack of genotoxicity of potassium iodate in the alkaline comet assay and in the cytokinesis-block micronucleus test. Comparison to potassium bromate. Food Chem. Toxicol.* 42, pp.203–209.
- Pourmogahaddas H., y Stevens A.A. (1995). *Relationship between trihalomethanes and haloacetic acids with total organic halogen during chlorination. Water Res* 29, pp.2059–2062.
- Pourmogahaddas, H., Dressman R.C. (1993). *Determination of nine haloacetic acids in finished drinking water.* In: Proceedings of the American Water Works Association Water Quality Technology Conference. Toronto, Canada, pp.15–19.
- Quirós, F.R (2003). XXIII Jornadas Técnicas AEAS(1), Asociación Española de Abastecimiento de Agua y Saneamiento, Salamanca, Spain.
- Quirós, F. R. (2004). *Empleo de cloro y cloraminas en la desinfección del agua. Cloración y subproductos. Química e industria* 51 (548), pp. 12-24.
- Quirós, F.R., (2005). *Desinfección del Agua con Cloro y Cloraminas. Técnica Industrial*, 65-63.
- Real Decreto 349/1993, de 5 de marzo, por el que se modifica la Reglamentación Técnico-Sanitaria de lejías aprobada por el Real Decreto 3360/1983, de 30 de noviembre (BOE núm. 94, de 20 de abril de 1993).

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 feb.).

Reckhow, D.A., Singer, P.C. (1985). *Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation*. In: Jolley, R. L. et al. (Eds.): Water

Richardson. S.D., Plewa, M.J.,Wagner, E.D., Schoeny.R., DeMarini,D.M.(2007). *Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. Mutation Research 636, pp.178–242.*

Richardson, S.D., Thruston, A.D. Jr., Rav-Acha, C.,L. Groisman, L., Popilevsky, I., Juraev, O., Glezer, V., McKague, A.B., Plewa, M.J.,Wagner, E.D. (2003). *Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide*, Environ. Sci. Technol. 37, pp.3782- 3793.

Richardson, S.D (2005). *New Disinfection by-products Issues: Emerging DBPs and Alternative Routes of Exposure*. Global NEST Journal, Vol 7, (1) pp. 43-60.

Roehl R., Slingsby R., Avdalovic N., Jackson P. E. (2002). *Applications of ion chromatography with electrospray mass spectrometric detection to the determination of environmental contaminants in water*. J. Chromatogr. A 956, pp.245–254.

Rodriguez, M.J., Serodes, J.B., Levallois, P. (2004). *Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system*. Water Research 38 pp. 4367–4382.

Rodríguez, M.J, Serodes J.B (2001). *Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems*. Water Res. 35(6), pp. 1572-1586.

Rook, J.J (1974). *Formation of haloforms during chlorination of natural waters*. Water Treat. Exam. 23, pp.234-243.

Savitz D.A., Andrews K.W., and Pasore L.M. (1995). *Drinking water and pregnancy outcome in Central North Carolina: source, amount, and trihalomethane levels*. Environ Health Perspect 103, pp. 592–596.

Savitz, D.A., Singer, P.C., Hartmann, K.E., Herring, A.J., Weinberg, H.S. (2005) *Drinking Water Disinfection By-Products and Pregnancy Outcome*. AWWA Research Foundation. Denver, CO, EEUU. pp. 212.



- Sarzanini, C., Bruzzoniti, M.C., Mentasti, E (1999). *Preconcentration and separation of haloacetic acids by ion chromatography*. Journal of Chromatography A, 850, pp. 197–211.
- Shaw, G.M., Ranatunga, D., Quach, T., Neri E., Correa, A., Neutra, R.R. (2003). *Trihalomethane exposure from municipal water supplies and selected congenital malformations*. Epidemiology, 14(2), pp. 191-199.
- Singer P.C (1999). *Humic substances as precursors for potential harmful disinfection by-products*. Water Sci. Technol. 40, pp. 25-30.
- Slingsby, R., Saini, C., Pohl, C.,and Jack, R. (2008). *The Measurement of Haloacetic Acids in Drinking Water Using IC-MS/MS–Method Performance* –pp.1-10. Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA.
- Snyder, S.A., Vanderford, B.J., and Rexing,D.J.,(2005). *Trace Analysis of Bromate, Chlorate, Iodate, and Perchlorate in Natural and Bottled Watersn*. Environ. Sci. Technol. 39, pp.4586-4593.
- Solsona,F. Mendéz, J.(2002). *Desinfección del Agua*. Lima-Peru-CEPIS.
- Sorgob, M.A.S., Vilanova, E.G.,(2004). *Técnicas Analíticas de Contaminantes Químicos-Aplicaciones toxicologicas, medioambientales y alimentares*. Ediciones Diaz Santos, S.A España.
- Stevens,A.A., Moore,L.A., Slocum, C.J., Smith,B.L., Seeger, J.C.(1989). *Disinfection By-products: Current Perspectivas*. Am Water Works Assoc. Denver, CO.
- Stevenson, F.J. (1982). *Humus Chemistry: Genesis, composition, reactions*. Wiley and Sons Inc., New York.
- Stevenson, F.J. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reacciones*. 2ª Edición. John Wiley & Sons, New York, USA, p.495.
- Swift,R.S.(1996). *Organic Matter Characterization*. DL.Sparkes(ed). Methods of Soil analysis, part 3 Chemical Methods Book series nº5.SSSA Madison WI pp.1011-1069.
- Swan S.H, Waller K, Hopkins B, Windham G, Fenster L, Schaefer C, Neutra R.R (1998). *A prospective study of spontaneous abortion: relation to amount and source of drinking water consumed in early pregnancy*. Epidemiology, 9, pp.126-133.
- Takino, M., Daishima, S. and Yamaguchi, K. (2001). *Determination of haloacetic acids in water by liquid-chromatography-electrospray-mass spectrometry using volatile ion-pairing reagents*. Analyst, 125, pp.1097-1102.

- Templim, M.V., Larson, J.L., Butterworth, B.E., Jamison, K.C., Leininger, J.R., Mery, S., Morgan, K.T., Wong, B.A., Wolf, D.C (1996). *A 90-day chloroform inhalation study in F-344 rats: Profile of toxicity and relevance to cancer studies*. Toxicol.Sci. 32, pp.109-125.
- Thurman, E.M. (1985). *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff-Dr. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Toledano, M.B., Nieuwenhuijsen, M.J., Best, N., Whitaker, H., Hambly, P., Hoogh, C., Fawell, J., Jarup, L., Elliott, P. (2005). *Relation of trihalomethane concentrations in public water supplies to stillbirth and birth weight in three water regions in England*. Env. Health Persp. 113, pp.225-232.
- Toroz, T., y Uyak, V. (2005). *Seasonal variation of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City*. Desalination, 176 (1-3) pp. 127-141.
- Toruño, I.M (2007). PhD, Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca.
- Torres Villarroel, D., (1794). *Tratados Físicos y Medicos. Aguas de Ledesma*. Tomo IV pags 230-313. Madrid (1995).
- Trehy M., and Bieber, T (1980a). *Effects of commonly used water treatment processes on the formation of THMs and DHANs*. Annual Conference Proceedings Atlanta, GA, (AWWA).
- U.S.EPA (1998). Panel report and recommendations for conducting epidemiological research on possible reproductive and developmental effects of exposure to disinfected drinking water. Research Triangle Park, NC.
- U.S.EPA (1999a). Microbial and disinfection by-product rules - simultaneous compliance guidance manual. US Environmental Protection Agency. Doc. EPA 815-R-99-015.
- U.S EPA (1999b). Disinfection profiling and benchmarking guidance manual. US Environmental Protection Agency. Doc. EPA 815-R-99-013.
- U.S EPA, Method 300.1, Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. Revision 1.0, 1997.
- Urbansky, E.T. (2000). *Techniques and methods for the determination of haloacetic acids in potable water*. J. Environ. Monit. 2, pp.285-291.
- Uansiri, S., Kanchanamayoon, W., (2010). *Separation of nine Haloacetic Acids in Water samples by ion chromatography*. Journal of Applied Science 10 (1), pp. 75-78.

- Van der Kooij, D. (1992). *Assimilable organic carbon as an indicator of bacterial regrowth*. J. AWWA 8457.65.
- Van Dijk-Looijaard, A.M., Van Genderen.J. (2000). *Levels of Exposure from Drinking Water*. Food Chem. Toxicology, 38, pp.S37.
- Ventura, F.,and Rivera, J.(1985). *Factors influencing the high content of brominated trihalomethanes in Barcelona's water supply (Spain)*, B. Environ. Contam. Toxicol. 35, pp. 73–81.
- Vidal, F.J.R., Valverde, M.G., Delgado,M.N.G., Serrano,A.P (1999). *Caracterización de la Materia Orgánica natural del agua: Su separación secuencial y análisis por espectrometría ultravioleta infrarroja*. Tecnología del agua, ISSN 0211-8173, N° 191, pp. 20-26.
- Villanueva, C.M., Kogevinas,M., Grimalt, J.O (2003). *Haloacetic acids and trihalomethanes in finished drinking waters from heterogeneous sources*. Water Research 37, pp. 953–958.
- Villanueva, C.M., Kogevinas, M., Grimalt, J.O., (2001). *Cloración del Agua Potable y Efectos sobre la salud: revisión de estudios epidemiológicos*. Med Clin, 117(1), pp 25:37.
- Weber W.J., Huang Q.G., Pinto R.A. (2005). *Reduction of disinfection by-product formation by molecular configuration of the fulvic constituents of natural background organic matter*. Journal Environmental Science and Technology, 39 (17), pp 6446-6452.
- Weinberg, H.S., Delcomyn, C., and Unnam, V.(2003). *Bromate in Chlorinated Drinking Waters: Occurrence and Implications for Future Regulation*. Environ. Sci. Technol. 37(14), pp. 3104-3110.
- Westerhoff, P.; Chao, P.; Mash, H. (2004). *Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine*. Water Research, v. 38( 6), pp. 1502-1513.
- White G.C. (1986). *Handbook of chlorination. (2nd ed.)* New York: Van Nostrand Reinhold, pp. 68–71.
- White, G.C (1999). *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants (4th ed)*, Wiley Interscience, New York, NY.
- Williams D.T., LeBel G.L., and Benoit F.M.(1997). *Disinfection byproducts in Canadian drinking water*. Chemosphere 34(2), pp. 299–316.

WHO. Guidelines for drinking-water quality Second addendum to third edition; 2008. from: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/bromate/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/bromate/en/) (accessed 21/06/2009).

WHO/FAO (2001). Informe sobre Agua, Saneamiento e Higiene.

WHO (2004). Guidelines for Drinking Water Quality. Volume 1 3<sup>a</sup> edición. Geneva. Recommendations.

WHO (2003): *Monochloroacetic acid in drinking-water, Trichloroacetic acid in drinking-water, Brominated acetic acids in drinking-water*. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza).

WHO (2005): *Dichloroacetic acid in drinking-water*. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza).

WHO (2005): *Trihalomethanes in drinking-water*. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud (WHO/SDE/WSH/05.08/64).

World of Water Magazine (2000). History of Water. pp. 9-22.

Xie F. (2004). *Disinfection By Products in Drinking Water. Formation, Analysis and Control*. 154 pp, Lewis Publishers.

Ying-xue, S., Ping, G.U. (2007). *Determination of haloacetic acids in hospital effluent after chlorination by ion chromatography*. J. environm. Sci, 19, pp.885-891.

Young T B., Kanarek M S., Tsiatis A.A (1981). *Epidemiologic study of drinking water chlorination and Wisconsin female cancer mortality*. Journal Natl cancer Inst. 67, pp.1191-1198.

Zhang, X., Echigo, S., Minear, R.A (2000). Characterization and comparison of disinfection by-products of four major disinfectants. In Barret, SE., Krasner, S.W., Amy, G.L. Editors. Natural organic matter and disinfection by-products. Characterization and control in drinking water. Wasington, DC. American Chemical Society, pp.299-314.

Zhang X, Minear RA. (2002). *Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water*, Wat. Res., 36, pp.3665-3673.

Zwart, A., Woutersen, R.A. (1988). *Acute inhalation toxicity of chlorine in rats and mice: Time—concentration—mortality relationships and effects on respiration*. Journal of Hazardous Materials Volume 19, Issue 2, pp.195-208.

## **ANEXO-TRABAJOS PUBLICADOS**





## Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins

Rafael J. García-Villanova<sup>a,\*</sup>, M. Vilani Oliveira Dantas Leite<sup>a</sup>, J. Miguel Hernández Hierro<sup>a</sup>, Santiago de Castro Alfageme<sup>b</sup>, Cristina García Hernández<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Farmacia, Universidad de Salamanca, Campus "Miguel de Unamuno", E-37007, Salamanca, Spain  
<sup>b</sup> Agencia de Protección de la Salud y Seguridad Alimentaria, Consejería de Sanidad, Junta de Castilla y León, Spain

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
 Received 17 September 2009  
 Received in revised form 3 March 2010  
 Accepted 4 March 2010  
 Available online 29 March 2010

**Keywords:**  
 Bromate  
 Chlorite  
 Chlorate  
 Drinking water  
 Sodium hypochlorite  
 Calcium hypochlorite

### ABSTRACT

Bromate was first reported as a disinfection by-product from ozonated waters, but more recently it has been reported also as a result of treatment using hypochlorite solutions worldwide. The aim of this study was to study the scope of this phenomenon in the drinking waters ( $n=509$ ) of Castilla y León, Spain, and in the hypochlorite disinfectant reagents. Two thirds of the treated waters monitored were found to have bromate concentrations higher than 1 µg/l, and of them a median value of 8 µg/l and a maximum of 49 µg/l. These concentrations are higher than those reported so far, however, a great variability can be found. Median values for chlorite were of 5 µg/l, and of 119 µg/l for chlorate. Only 7 out of 40 hypochlorite feedstock solutions were negative for bromate, the rest showing a median of 1022 mg/l; and 4 out of 14 calcium hypochlorite pellets were also negative, the rest with a median of 240 mg/kg. Although bromate is cited as potentially added to water from calcium hypochlorite pellets, no reference is found in scientific literature regarding its real content. Chlorite (median 2646 mg/l) and chlorate (median 20,462 mg/l) and chlorite (median 695 mg/kg) and chlorate (median 9516 mg/kg) were also monitored, respectively, in sodium hypochlorite solutions and calcium hypochlorite pellets. The levels of chlorite and chlorate in water are considered satisfactory, but not those of bromate, undoubtedly owing to the high content of bromide in the raw brines employed by the chlor-alkali manufacturers. Depending on the manufacturer, the bromate concentrations in the treated waters may be very heterogeneous owing to the lack of specification for this contaminant in the disinfectant reagents—the European Norms EN 900 and 901 do not mention it.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Until the extensive application of ozone as an oxidant-disinfectant for the treatment of drinking waters during the last decades, no concern had risen regarding the presence of bromate in them. The bromide ions infrequently present in some source waters are oxidized to bromate by ozone, so that regulations in some countries, like Spain, only consider its analysis for the case of this treatment. A comprehensive body of scientific literature has been produced on this topic, so that the problem seemed to remain restricted to the ozonation process. In the year 1992 it was reported that bromate ions were also present in the sodium hypochlorite solutions historically employed as a disinfectant reagent for many drinking waters. Amounts of 4 to 51 mg/l were found in hypochlorite feedstock solutions (Bolyard et al., 1992), but the authors reported their inability to quantify them in the treated water because of the low amounts incorporated and the poor analytical performance of the instruments at that time. It was not until the current century that

two surveys were conducted in drinking waters. A study of 40 United States (U.S.A.) water treatment plants (WTPs) using hypochlorite reported that most of the finished waters had bromate median and maximum concentrations, respectively, of 0.49 and 7.7 µg/l, the majority of the hypochlorite feedstocks being in the range of 12 to 35 mg/l bromate (Weinberg et al., 2003). Somewhat higher values were reported later in a 2.5 years monitoring of three WTPs of Paris, with median and maximum concentrations, respectively, of 3 and 7 µg/l in the treated water, while in the hypochlorite feedstocks the bromate ranged from 82 to 857 mg/l (Bouland et al., 2005). More recently, a study of 37 facilities in Japan has revealed bromate average concentrations of 96 mg/l (max. 414 mg/l) in the hypochlorite solutions (Asami et al., 2009). In spite of the relevance of the phenomenon, due to its potential scope in terms of the population exposed, no more studies can be found in scientific literature on the real occurrence of bromate in waters treated either with sodium or calcium hypochlorite.

On the other hand, it is well documented (White, 1986; Cotton and Wilkinson, 1988; Bolyard et al., 1992) that chlorate can also be formed during the manufacture and storage of hypochlorite solutions, which disproportionate to produce chloride and chlorite and then chlorate. Chlorate concentrations arising from the use of sodium hypochlorite

\* Corresponding author. Tel.: +34 923294537; fax: +34 923294535.  
 E-mail address: rgvillanova@us.es (R.J. García-Villanova).

are generally around 100 µg/l in water, although they may vary widely since values from 0.2 to 50 g/l chlorate were found in the hypochlorite feedstocks (Bolyard et al., 1993; Gordon et al., 1993; Weinberg et al., 2003).

Bromate is classified as possibly carcinogenic to humans (Group 2B). Several methods of extrapolation permitted the WHO to derive a health-based value of 2–6 µg/l in drinking water associated with an upper-bound excess cancer risk of  $10^{-5}$ . However, a provisional guideline value of 10 µg/l is maintained because of limitations in available analytical and treatment methods (WHO, 2008). A lowering of the legal limit from 25 to 10 µg/l bromate has come into force in the European Union from the beginning of the year 2009. In addition, a revision of the Drinking Water Directive (EEC, 1998) is currently in progress and a stakeholder's consultation has caused documents to be circulated with proposals of parameters (and values) to be added or deleted (E.C., 2009). An external consultant has proposed the inclusion of chlorite and chlorate both with the same WHO guide values of 700 µg/l. The water industry's representative (EUREAU, 2008) supports the same value, but only for chlorite, and requests a period for utilities to adapt in the new standard, if eventually adopted. Finally, decision on a proposal for lowering the current U.S.A. standard of bromate to 5 µg/l or lower is, for the moment, postponed (Weinberg et al., 2003).

Chlorine can be applied to water as chlorine gas, as sodium hypochlorite solution or as dry calcium hypochlorite, so that all three forms produce free chlorine in water. The two latter hypochlorite reagents can be handled without high expertise and with a minimal hazard as compared to chlorine gas. For many years most small and medium-size utilities have employed sodium hypochlorite solutions or, to a lesser extent, solid calcium hypochlorite, but during the last decades, owing to the more stringent norms of security, an increasing number of large WTPs have changed to hypochlorite reagents too and this switching has been total in practice for small and mid-size utilities. The case of drinking water supply to small populations is of particular concern since, because of the low consumption, the holding time of the hypochlorite feedstocks might be high with the result of a low content of active chlorine and the need to add larger volumes of the hypochlorite solutions. This will entail that large amounts of bromate, if present, and of chlorite and chlorate will be added to the finished water.

The aim of this study was to monitor the scope of this phenomenon in the drinking waters of Castilla y León. The studies mentioned above seem to have been made on WTPs of large locations where the holding time of the hypochlorite solutions is usually minimal. Castilla y León is a large region but with a high dissemination of population, which results in a density as low as 26.6 inhabitants/km<sup>2</sup>, and hence many small water supplies. As is the general case for Spain, surface waters are the source for big and mid-size supplies, some 80% of the population served, which generally entails much higher dosages of disinfectant than for ground waters. The hypochlorite feedstock solutions and the dry calcium hypochlorite disinfectants used have also been monitored in a selection of utilities. The recent new standard for bromate and the current proposal for regulation of chlorite and chlorate make it of interest to find out the level of current or viable future compliance, respectively, for these standards.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Apparatus and reagents

A Modular System Ion Chromatograph from Metrohm, mod. MIC-2, provided with a conductivity detector and software ICNET 2.3. Two analytical columns connected in series: Metrosep A Supp 1 HS + 5 cm Metrosep A Supp 5. Solid standards of NaClO<sub>2</sub> (>80%) and NaBrO<sub>2</sub> (>99%) from Fluka; NaClO<sub>3</sub> (ACS >99%) from Sigma-Aldrich and Bkr (ACS grade) from Panreac. Reagents ACS grade Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from Panreac. Ultrapure water from Millipore Direct-Q™3. A Shimadzu TOC-5000 for Total Organic Carbon (T.O.C.) determination.

The statistical treatment of data was made with the help of the SPSS computer program, 13.0 version.

### 2.2. Analytical methods

Individual and multicomponent solutions of the standards were prepared and run for identification and calibration, using peak areas. All standards and samples were filtered through a 0.45 µm Acrodisc from Sigma-Aldrich. Both samples of water and disinfectants were kept refrigerated before analysis. Appropriate dilutions of the hypochlorite feedstock samples were made so that the free chlorine was at similar levels of the drinking water. The chromatographic analytical conditions were as follows: Eluent: 3.2 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.0 mM NaHCO<sub>3</sub> in ultrapure water, filtered and sonicated for 10 min. Eluent flow: 0.7 ml/min. Chemical suppressors: ultrapure water and 50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtered and sonicated. Working pressure: 12.5–13.5 MPa, limit set to 14.5 MPa. Sample injection volume: 100 µl. Detector: range 100 µS/cm, full scale 5 µS/cm. Time of run: 35 min. The working conditions proceeded at room temperature. Linearity, detection limit (D.L.), precision and accuracy were assessed at the level of the legal parametric value, if established, or at levels that cover the range of quantitation from the vicinity of D.L. (Table 1). Free/Total Chlorine was determined by colorimetry with DPD at 515 nm (field and lab measurement). T.O.C. was determined by injection of 53–100 µl of raw water and measurement of Total Carbon minus Inorganic Carbon (D.L.: 0.5 mg/l).

### 2.3. Sampling and samples and data collection

A careful selection of locations served, from large to small populations, employing sodium or calcium hypochlorite was made. Attention was paid to those WTPs with a device of ozonation to take water in a period that no ozonation was practised. Two sampling periods were planned, both from July to November, just when chlorination is more thoroughly practised (frequently, the smallest locations supplied from groundwater do not apply any disinfectant during the winter) with high dosages and when the environmental conditions promote a higher deterioration of the hypochlorite solutions. Samples and data were taken and sent to our laboratory by the Environmental Health Inspectors of the regional government or, to a lesser extent, by us when additional observations were required. In the year 2007 samples of finished water were taken once from 261 locations, refrigerated and sent to our laboratory. In the year 2008 a further monitoring was made with samples of finished water from 208 locations, but a more complete study was planned this second year. Thus, samples of raw water and hypochlorite disinfectants were also taken from 24 selected utilities so as to cover all the variability of raw source waters (surface and ground), complexity of treatments and size of population served. A follow up was made for 7 of these utilities by taking 5 samples throughout the period of study. Together with all the samples of finished water, a data sheet was supplied with the following information: total and free chlorine, pH, temperature (field measurements); type of source water; a synopsis of the treatment and information on the disinfectant (trade name, manufacturer, supplier and hypochlorite concentration declared on the label). The same data were recorded for the study of the raw and

**Table 1**  
Analytical performance of the method.

	Chlorite	Chlorate	Bromate
Linear range (µg/l)	0–1000	0–1000	0–50
R <sup>2</sup>	1.0000	0.9993	0.9993
Limit of detection (3.5.S) (µg/l)	2	2	1
Coefficient of variation (%)	0.3–20 <sup>a</sup>	3.5–88 <sup>a</sup>	6.7 <sup>b</sup>
Accuracy (%)	0.004–2.4 <sup>a</sup>	0.67–4.4 <sup>a</sup>	1.9 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Values obtained at concentrations maximum and minimum, respectively.

<sup>b</sup> Values obtained at concentration of the parametric value (the legal limit, i.e. 10 µg/l).



finished waters and of the hypochlorite disinfectants at the 24 utilities selected. Raw water T.O.C. and available free chlorine of the disinfectants were determined in our laboratory.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Drinking waters

The results from the 261 locations monitored in 2007 show that 50 locations, i.e. 19%, had concentrations of bromate above the legal value in force at that time (25 µg/l) and that 40.3% of them could not comply with the forthcoming limit of the year 2009 (10 µg/l). Of the 208 locations monitored in the year 2008 (7 of them were assayed five times), only 2 were above the legal limit of 25 µg/l for bromate in force at that time and 38, i.e. 18%, were above the forthcoming parametric value of the year 2009 (Fig. 1). In spite of the fact that a single sample per location was taken, the large number of measurements made in both years make the data significant and enable us to confirm, from one year to another, a lowering in the percentage of locations with bromate above the current parametric value from 40 to 18%. A descriptive statistics is given in Table 2, where two thirds of samples were found to have concentrations higher than 1 µg/l (D.L.), and of them a median value of 8 µg/l and a maximum of 49 µg/l were seen for the whole period of study. Much lower values are reported in the literature for bromate, with median and maximum values, respectively, of 0.49 and 7.7 µg/l (Weinberg et al., 2003) and 3 and 7 µg/l (Bouland et al., 2005). Regarding chlorite and chlorate, very similar results were obtained for both years, although in the second one 6 locations were found with values above 700 µg/l for chlorate – 2 of them above 4000 µg/l. Median values (Table 2) were of 5 µg/l for chlorite and 119 µg/l for chlorate – as generally found in self-control of other WTPs in Spain, chlorite and chlorate usually differ in one order of magnitude (unpublished data).

It was hypothesized by us that a smaller size of population served would imply a higher holding time of the hypochlorite feedstock solutions. This would result in a loss of active chlorine and the need to add larger volumes of the hypochlorite solutions. Thus, large amounts of bromate, if present, and of chlorite and chlorate, would be added to the finished water. Upon observation of the results, no apparent influence of the size of population served on the concentrations of these three anions was found. It can be concluded that the levels of chlorite and chlorate are satisfactory, but not those of bromate.

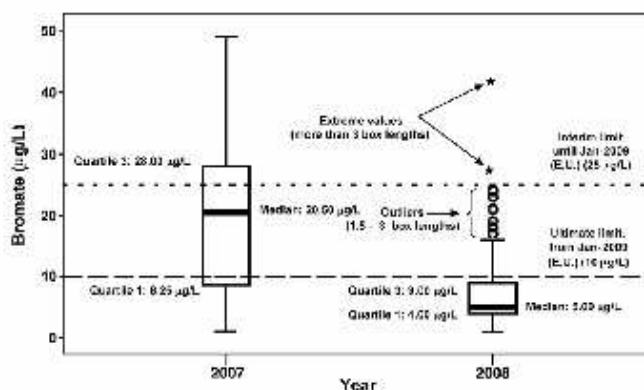
**Table 2**  
Descriptive statistics of bromate, chlorite and chlorate concentrations in drinking waters for the whole period of study. This is made with values (n included) above the methods D.L., i.e. above 1.0 µg/l; the rest of the cases are below this value.

		Drinking water, n=509		
		Bromate	Chlorite	Chlorate
Cases excluded	n	171	308	177
	%	33.6	60.5	34.8
Cases included	n	338	201	332
	%	66.4	39.5	65.2
Mean	µg/l	12	12	234
Median	µg/l	8	5	119
Minimum	µg/l	1	1	2
Maximum	µg/l	49	339	4340
Range	µg/l	48	338	4338
Std. Deviation	µg/l	11	31	420

#### 3.2. Bromate in disinfectants

By far, the mostly employed disinfectant reagent (>98% locations) was sodium hypochlorite – calcium hypochlorite pellets were restricted to a part of the small utilities. No utility with on-site generated sodium hypochlorite treatment was found. The information supplied by the WTPs operators relating the holding time of the hypochlorite feedstock solutions and the dosages applied was incomplete and inaccurate, especially for the case of the small water utilities, so that no conclusion could be derived from these data. For the case of facilities using calcium hypochlorite pellets, obviously chlorine dosages are not available. From the measurements of temperature and from our survey in-situ, it could be concluded that these hypochlorite feedstocks were kept out of the reach of sunlight and in a cold place.

Of the 24 selected utilities, 19 used sodium hypochlorite solutions and 5 calcium hypochlorite pellets. A total of 40 hypochlorite feedstock solutions were analyzed for bromate concentration. Only 7 were negative and the rest (more than 80%) showed a median of 1022 mg/l, with values of up to 7684 mg/l (Table 3). These values are 1 to 2 orders of magnitude higher than those reported by the three mentioned studies (Weinberg et al., 2003; Bouland et al., 2005; Asami et al., 2009). Bromate concentration was found to vary widely for the same supplier. A number of 5 facilities were controlled for these variations on 5 different occasions. The facilities were provided with hypochlorite by 5 different suppliers, but each facility was provided by a single supplier



**Fig. 1.** Box-plot of bromate concentration in drinking waters of locations monitored in years 2007 (n = 261) and 2008 (n = 248), with indication of parametric values (legal limits in the E.U.) before and from 2009 on, i.e., inferior and ultimate limits, respectively.

**Table 3**  
Descriptive statistics of bromate, chlorite and chlorate contents in sodium hypochlorite feedstock solutions and calcium hypochlorite pellets. This is made with the cases included, i.e., those samples with values above the methods DL.

		Sodium hypochlorite, n=40			Calcium hypochlorite, n=14		
		Bromate	Chlorite	Chlorate	Bromate	Chlorite	Chlorate
Cases excluded	n	7	8	1	4	7	4
	%	17.5	22.5	2.5	28.6	50.0	28.6
Cases included	n	33	31	39	10	7	10
	%	82.5	77.5	97.5	71.4	50.0	71.4
Mean		1388	3675	30,404	336	921	24,448
Median	mg/l	1022	2646	20,462	240	695	9516
Minimum	or	219	476	1558	95	96	200
Maximum	mg/kg	7984	36,200	140,731	917	2634	83,242
Range		7465	35,724	139,173	822	2578	83,042
Std. Deviation		1370	6057	30,002	259	807	29,547

during the period of study. The bromate contents ranged from not found to 7684 mg/l in one case, and from not found to 3927 mg/l in a second one (n=5, each). All this reveals a lack of homogeneity, owing to a frequent shift from manufacturers to the distributors and, beyond this, a lack of normalization of this reagent regarding specifications for bromate content. A standard of below 150–200 mg/l has been proposed as a good compromise (Bouland et al., 2005) and a specification of 48 and 60 mg/l for a general grade is also given by a U.S.A. manufacturer (DX Chemical News, 2005).

Regarding calcium hypochlorite pellets, bromate contents of up to 917 mg/kg were obtained, with a median of 240 mg/kg (n=14) for samples from 4 suppliers (Table 3). Again a wide variability was found for the same supplier controlled (n=10) in 2 utilities, with concentrations ranging from not found to 917 mg/kg. Although a warning is given on the potential addition of bromate to disinfected water (American Chemistry, 2003), no scientific reference can be found for the bromate content in this solid reagent. In the study of 40 treatment plants in the U.S.A. (Weinberg et al., 2003), only one used calcium hypochlorite, but no information was given on the content of this solid reagent itself – although a small amount of bromate is reported to be present in the treated water.

The source waters treated by these 24 selected utilities were either surface or ground waters, most of them with low content of organic matter, so that the 90th percentile for raw water T.O.C. was of 4.1 mg/l. Consequently, the amounts of disinfectant added (chlorine dosages) were rather low – and indirectly those of bromate. However, this was not the case, since significant amounts of bromate were found in the drinking water, as stated under Section 3.1. Upon disinfection, the free chlorine 90th percentile was 1.3 mg/l.

Sodium hypochlorite is obtained from the reaction of chlorine and sodium hydroxide, and these reagents are produced from the electrolysis of brine. Bromide ions are found to a very varying extent in the raw salt used and, if present, virtually all of the bromine in chlorine and the bromide in the sodium hydroxide become bromate at the pH of the resulting sodium hypochlorite. Research by the chlor-alkali industry during the last years has revealed that bromide ions partition between the two chemicals (chlorine and sodium hydroxide) differently depending on the type of electrochemical cells used in the process. Mercury-cell and membrane-cell plants tend to partition virtually all of the bromide from salt into the chlorine while diaphragm-cell plants place most (70–80%) into the sodium hydroxide (The Chlorine Institute, 2004). Most of the chlor-alkali production in Spain employs mercury-cell technology, so that any sodium and calcium hypochlorite produced will keep all the bromate from the bromide contained in the brine.

### 3.3. Chlorite and chlorate in disinfectants

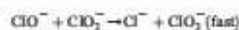
The stability of hypochlorite solutions is greatly affected by the concentration itself and also by the heat, light, pH and presence of

heavy metals' cations (White, 1986; Cotton and Wilkinson, 1988; Bolyard et al., 1992). Chlorine (I) disproportionates slowly:



so that, given enough time, it may be almost completely converted to chloride and chlorate. The equilibrium is achieved faster at higher temperatures. Chlorate is not a good oxidant-disinfectant, in spite of the higher oxidation state of its chlorine atom, so that it reacts much more slowly than hypochlorite and only in acidic conditions. The most stable solutions are those of low hypochlorite concentration (<10% available chlorine), with a pH of 11 and stored in the dark at a temperature below 20 °C (White, 1986; Bolyard et al., 1992). Average temperature of the sodium hypochlorite solutions was of 13 °C – all below 18 °C. Maximum active chlorine contents declared on the label were of 12.4 to 15 g/100 ml, and the contents as measured in our laboratory gave a 75th percentile of 16 g/100 ml, but a 25th of 4 g/100 ml, i.e., 25% of samples contained active chlorine below this value. This reveals an enormous loss of active chlorine, which will entail a higher addition of disinfectant solution.

The above reaction involves a slower intermediate one with production of chlorite (Cotton and Wilkinson, 1988):



This is why chlorite was hardly found in our study in treated waters (median of 8 µg/l), as indicated above. Likewise, the concentrations in the hypochlorite feedstock solutions were not detected (22.5% of cases) or moderate and very similar from sample to sample (median 2646 mg/l; Std. Deviation 6057 mg/l). Concentrations from below 21 to 420 mg/l were first reported in hypochlorite solutions by Bolyard et al. (1992), but not at measurable levels in drinking water. One year later, the same authors (Bolyard et al., 1993) reported to have found chlorite only when disinfecting with chlorine dioxide, but chlorate (21–660 µg/l) when disinfecting either with chlorine dioxide or hypochlorite, in comparable concentrations. Thus, in the water industry, chlorate is considered to come from the hypochlorite reagents, while chlorite is from the treatment with chlorine dioxide. Chlorate was found in almost every case, with concentrations of 1 order of magnitude higher than those for chlorite (median 20,462 mg/l; Std. Deviation 30,002 mg/l) (Table 3). Regarding the calcium hypochlorite pellets, contents of chlorite (median 695 mg/kg) and chlorate (median 9516 mg/kg) were much lower than those of the sodium hypochlorite solutions (Table 3).

Once bromate or chlorate ions are introduced in the treated water, there is no economically feasible technology for removing or reducing their concentrations, thus control must rely on a monitoring for compliance of the reagents' supplies.

### Acknowledgments

This study was partly financed by the Consejería de Sanidad, Junta de Castilla y León, Spain. The authors want to emphasize their gratefulness to Mr. Enrique Estrada and the Environmental Health Inspectors for the collection of samples and information gathered. Thanks are also given to the firms and staff of the WTPs for their collaboration, especially to Mr. J. Ignacio Jiménez, responsible of AQUALIA-Salamanca, and to Mr. Ángel Moñux of the WTP of Zaragoza.

### References

- American Chemistry, 2003. Drinking Water Chlorination: A Review of Disinfection Practices and Issues. Chapter 6: Comparing Alternative Disinfection Methods. from: [http://www.americanchemistry.com/s\\_c/lorline/sec\\_content.asp?CID=1195&OID=449&CTYPEID=107](http://www.americanchemistry.com/s_c/lorline/sec_content.asp?CID=1195&OID=449&CTYPEID=107) (accessed 18/06/2009).
- Azari M, Kosaka K, Kusikane S. Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply. *J Water Supply Res Technol AQUA* 2009;58(2):107–15.
- Bolyard M, Fair PS, Hausman DP. Occurrence of chlorate in hypochlorite solutions used for drinking water disinfection. *Environ Sci Technol* 1992;26(8):1863–5.
- Bolyard M, Fair PS, Hausman DP. Sources of chlorate ion in U.S. drinking water. *J Am Water Works Assoc* 1993;85(9):81–8.
- Boaked S, Daguerre JP, Monteil A. Evaluation of bromate ions level introduced by sodium hypochlorite during postdisinfection of drinking water. *Environ Technol* 2005;25:121–5.
- Cotton SA, Wilkinson G. *Comprehensive inorganic chemistry*. 5th ed. New York: John Wiley & Sons; 1988. p. 566.
- DX Chemical News. Bromate in sodium hypochlorite; 2005. from: [http://www.dsgroup.com/dsgroup\\_chemical\\_news.html](http://www.dsgroup.com/dsgroup_chemical_news.html) (accessed 20/06/2009).
- E.C. Revision of the Drinking Water Directive; 2009. from: [http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/revision\\_en.html](http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/revision_en.html) (accessed 20/06/2009).
- E.E.C. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Off J Eur Commun* 1998;L332/32:5,12,98.
- EURALI, 2008. Revision of the Drinking Water Directive 98/83/EC. Stakeholder Forum – 06/05/2008. EURALI Comments on Chemical Parameters. from: [http://www.eurall.org/publications/2008/05/06\\_revision\\_position\\_paper\\_chemical\\_parameters.pdf](http://www.eurall.org/publications/2008/05/06_revision_position_paper_chemical_parameters.pdf) (accessed 21/06/2009).
- Gordon G, Adams LC, Bubnis BP, Hoyt B, Gillette SJ, Wilcox A. Controlling the formation of chlorate ion in liquid hypochlorite feedstocks. *J Am Water Works Assoc* 1998;85(9):89–93.
- The Chlorine Institute. Bromate in sodium hypochlorite potable water treatment; 2004. September 19, 2004. from: <http://www.chlorineinstitute.org/files/FileDownloads/BromateInNaOClPotableWaterTreatment.pdf> (accessed 21/06/2009).
- Weisberg HS, Delosyn CA, Uraam V. Bromate in chlorinated drinking water: occurrence and implications for future regulation. *Environ Sci Technol* 2003;37(14):3104–10.
- White CC. *Handbook of chlorination*. 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold; 1986. p. 68–71.
- WHO. *Guidelines for drinking-water quality* Second addendum to third edition; 2008. from: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/chemicals/bromate/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/chemicals/bromate/en/) (accessed 21/06/2009).

O-77

**PROTOCOLO DE ACTUACIÓN ANTE LA APARICIÓN DE CASOS DE 'MOLLUSCUM CONTAGIOSUM' EN PISCINAS DE USO PÚBLICO**

Sánchez Pérez JF, Herrera Díaz MJ, Díaz Rodríguez J, Bautista Cotorruelo JA, Martínez Canovas MJ  
*Servicio de Sanidad Ambiental. D. G. de Salud Pública. Región de Murcia*

**FINALIDAD**

Elaborar un protocolo efectivo para la prevención y desinfección ante incidentes de *Molluscum contagiosum*.

**CARACTERÍSTICAS Y RESULTADOS**

El *Molluscum contagiosum* es un virus miembro de la familia de los *Poxviridae*, una familia DNA virus relacionados entre sí, que son infectivos para animales vertebrados e invertebrados. Las lesiones se contagian por contacto directo con personas infectadas o con objetos contaminados y suele afectar a la población en edad escolar, produciéndose en determinadas situaciones verdaderas epidemias. En noviembre de 2008 se recibe en el Servicio de Sanidad Ambiental (Dirección General de Salud Pública – Consejería de Sanidad y Consumo - Comunidad Autónoma de la Región de Murcia) una llamada telefónica del Servicio de Epidemiología de la misma Consejería, en el que se comunicaba de la existencia de aproximadamente 12-15 casos de niños afectados por *Molluscum contagiosum* indicándose además, que las sospechas recaen sobre la piscina municipal cubierta de Alhama de Murcia

Inmediatamente se contacta con el personal responsable de la instalación enviándoles un protocolo de actuaciones elaborado con información obtenida por diversas fuentes de información. Los resultados obtenidos de la toma de muestras de los artículos propios de la piscina mostraron ausencia de *Molluscum contagiosum*, con lo que se puede deducir que la metodología aplicada es correcta y serviría como protocolo para este tipo de incidentes.

Meses más tarde, en marzo de 2009, se detectan de nuevo casos de niños afectados en otra piscina del municipio de Alcantarilla. Debido al éxito de la metodología utilizada en el incidente anterior, se realizaron las mismas actuaciones obteniéndose el mismo resultado.

**CONCLUSIONES**

El protocolo elaborado por este servicio resultó ser efectivo para detener la aparición de más casos, puesto que no ocurrió ninguna incidencia posterior.

Se propone la ausencia de "mohos y levaduras" como indicador para descartar la presencia de *Molluscum contagiosum*.

A la vista de los hechos ocurridos y coincidiendo con la actualización de la normativa de piscinas de uso público en nuestra comunidad autónoma se introdujo un artículo en el que se indica que en el caso de utilizar artículos para el desarrollo.

O-78

**TRihalOMETANOS EN AGUA DE PISCINAS CLIMATIZADAS DE CASTILLA Y LEÓN**

Francia Aricha EM<sup>1</sup>; De Castro Alfageme, S<sup>1</sup>, Pérez Vega, C<sup>1</sup>, Oliveira Dantas Leite MV<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Agencia de Protección de la Salud y Seguridad Alimentaria. Junta de Castilla y León

<sup>2</sup>Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad de Salamanca

**INTRODUCCIÓN**

Los procedimientos habituales de desinfección del agua generan trihalometanos y otros subproductos potencialmente cancerígenos. Los usuarios de piscinas climatizadas se pueden enfrentar a un mayor riesgo de incidencia de dichas patologías, ya que están sometidos a tres vías de exposición: oral, dérmica e inhalatoria.

**OBJETIVOS**

Determinar los niveles de trihalometanos en el agua de las piscinas públicas climatizadas de mayor afluencia en Castilla y León.

**MATERIAL Y MÉTODOS**

Fueron muestreadas 45 piscinas (vaso adultos), por parte de los servicios oficiales farmacéuticos de Castilla y León, durante la segunda quincena de mayo de 2009. Se tomaron 120 ml de muestra en frascos de vidrio topacio con cloruro amónico. También se midieron *in situ*: temperatura del agua, cloro libre residual y pH.

Los análisis se realizaron en el Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología (Universidad de Salamanca). Previa extracción con n-pentano, mediante cromatografía de gases con detección de captura electrónica, se determinaron los niveles de cloroformo, bromodichlorometano, clorodibromometano y bromoformo. Límites de detección (microg/L): 0.53, 0.91, 0.37 y 0.92, respectivamente.

**RESULTADOS**

Las concentraciones totales de trihalometanos estaban comprendidas entre 5 y 127microg/L. En el 96% de las piscinas el cloroformo era el mayoritario, con niveles entre 5 y 106 microg/L. Sólo se detectaba bromoformo (2-65microg/L) en el 18% de las muestras, al igual que bromodichlorometano (1-23microg/L) y en el 10%, dibromoclorometano (1-12microg/L).

En el 44% de las piscinas, los valores de cloro libre residual, pH y/o temperatura, no se ajustaban a los establecidos en la normativa higiénico-sanitaria.

Datos cedidos por la Consejería de Sanidad, de la Junta de Castilla y León.

**CONCLUSIONES**

El cloroformo es el principal subproducto de la desinfección, pero no se forma cuando se utilizan desinfectantes bromados, originándose en este caso, bromoformo, y, en menor medida, dibromoclorometano. Aunque se observa una gran dispersión en los niveles de trihalometanos, tomando como referencia el valor de la mediana de la concentración (12µg/L para trihalo-

metanos totales y 10 µg/L para cloroformo), se deduce que son inferiores a los detectados en otros estudios.

Deben adoptarse medidas correctoras en aquellas piscinas cuyos valores de cloro libre residual, pH y temperatura no son adecuados.-

#### O79

##### MANIPULACIÓN SEGURA DE PRODUCTOS QUÍMICOS EN PISCINAS DE USO COLECTIVO.

Machuca Medina M, Torres Saura V, Del Castillo Quesada E, Álvarez Fernández MB, Guerrero Chica MD, Carrasco Lozano S

Área Sanitaria Norte de Málaga. Unidad de Protección de la Salud

#### INTRODUCCIÓN

La manipulación de productos químicos en el mantenimiento de piscinas ha llevado consigo en los últimos años diversas intoxicaciones causadas principalmente por una mezcla incorrecta de dichos productos por parte del personal manipulador o por una sobredosificación de desinfectante, poniendo en peligro la seguridad y salud de los bañistas y de los propios operarios.

En Andalucía la norma que regula el Reglamento Sanitario de las Piscinas de Uso Colectivo es el Decreto 23/1999. Dicha norma no contempla la necesidad de que el personal de mantenimiento deba tener unos requisitos básicos de conocimiento en el manejo de productos químicos.

Entendiendo que los responsables de mantenimiento de piscinas juegan un papel fundamental en la protección de la salud de los usuarios, se plantea evaluar la necesidad de esta formación en el Área Sanitaria Norte de Málaga (ASNM) y proponer medidas de subsanación de las deficiencias encontradas.

#### OBJETIVOS

- Estudiar la necesidad de formación del personal que lleva a cabo el mantenimiento higiénico sanitario de las piscinas de uso colectivo del ASNM.
- Evaluar las carencias formativas detectadas.

#### MATERIAL Y MÉTODOS

- Se han realizado dos visitas de inspección a 58 piscinas.
- Se ha confeccionado un cuestionario interno (11 ítems) por los técnicos de protección de la salud del ASNM, aplicado al personal manipulador de las piscinas, antes y después de entregarles el tríptico formativo.
- Diseño de tríptico del ASNM con los conceptos básicos en el manejo de los productos químicos de piscinas.

#### RESULTADOS Y CONCLUSIONES:

Aplicado el cuestionario en primera visita a las 58 piscinas, se ha detectado un 49% de deficiencias en conocimientos básicos, principalmente debidas:

- 1.No disponer de todas las fichas de datos de seguridad (FDS) de los productos utilizados
- 2.Ubicación de éstos fuera del lugar de manipulación.
- 3.No leer el contenido de las FDS.

En la segunda visita y tras realizar la divulgación y explicación detallada del tríptico formativo diseñado se ha comprobado que el 93% de los operarios saben responder al cuestionario correctamente, comprobándose la efectividad de la intervención realizada.

#### O-80

##### EVALUACIÓN DE LA CALIDAD MICROBIOLÓGICA DE LA ARENA DE LAS PLAYAS DE LA PROVINCIA DE BARCELONA

Olmos Cubero C, Herrer Silvestre M, Luna Sazatornil R, Serrano Millán P

Diputación de Barcelona. Servicio de Salud Pública

#### INTRODUCCIÓN

Desde el año 2002, en 18 municipios del litoral de la provincia de Barcelona, se lleva a cabo el control microbiológico de la arena de las playas, promovido por la Diputación de Barcelona en colaboración con laboratorios externos y se dispone de los resultados de laboratorio obtenidos a partir de 2004.

#### OBJETIVOS

Evaluar la calidad sanitaria y ambiental de la arena de las playas de los municipios estudiados a partir de los resultados de los parámetros microbiológicos analizados.

#### MATERIAL Y MÉTODOS

El estudio se ha efectuado con los resultados analíticos de 1.680 muestras de arena correspondientes a 25 playas de siete municipios del litoral barcelonés recogidas durante los meses de junio a septiembre del período 2004-2008. Se utilizó una metodología consensuada entre los laboratorios de análisis implicados y las administraciones que realizan en Barcelona este tipo de control analítico. Con frecuencia quincenal, se tomaron muestras de arena de cada playa en dos zonas diferenciadas por su grado de humedad. Se analizaron los microorganismos siguientes: *E. coli*, estreptococos fecales, *Staphylococcus aureus*, hongos y levaduras.

Se obtuvieron los recuentos medios de bacterias fecales, hongos y levaduras; los porcentajes de muestras en función de los intervalos de contaminación fijados y se investigó la presencia/ausencia del patógeno *S. aureus*.

#### RESULTADOS

Los resultados han mostrado que aproximadamente un 8% de las muestras analizadas han incumplido alguno de los parámetros considerados, en ambas zonas de muestreo. Los niveles de contaminación fecal se han mantenido siempre muy por debajo de los umbrales de tolerancia fijados. Respecto a los hongos y las levaduras, los porcentajes de incumplimiento no han superado el 3% de las muestras. Se ha constatado que prácticamente la totalidad de las muestras han sido negativas para *S. aureus*, en ambas zonas de muestreo. Se ha podido confirmar que el nivel de contaminación microbiológica obtenida es independiente del grado de humedad de la arena.