

Compostos orgànics generats en la desinfecció de les aigües potables

Francesc Ventura* i Beatriz Cancho**

*AGBAR. Aigües de Barcelona. Avinguda Diagonal, 211. 08018 Barcelona

** Universitat de Vigo. Campus d'Ourense. As Lagoas, s/n. 32004 Ourense, a/e: fventura@agbar.es

El procés de potabilització de l'aigua és constituït per un conjunt d'etapes físiques i químiques, l'objectiu del qual és garantir la qualitat higienicosanitària de l'aigua que consumim. A les diferents etapes químiques s'addicionen compostos químics (clor, ozó, diòxid de clor o cloramines) que, malgrat les seves propietats desinfectants i oxidants, poden reaccionar amb la matèria orgànica de l'aigua i originar subproductes de desinfecció (DBP). Actualment s'ha identificat un nombre elevat de DBP amb estructures químiques molt variades. Alguns d'aquests DBP poden modificar la qualitat organolèptica de l'aigua així com perjudicar la salut dels consumidors a causa de les seves propietats cancerígenes, mutàgenes i/o teratògenes. És per això que les plantes de tractament controlen la concentració dels DBP, dels quals únicament es troben legislatos els trihalometans (THM), per tal de reduir-ne la presència i millorar així la qualitat de l'aigua.

The process of disinfection of drinking water has both physical and chemical stages. Chlorine and ozone are the chemicals most widely used. Despite the benefits of these or other disinfectants (such as chlorine dioxide and chloramines), disinfection by-products (DBPs) are formed due to the interaction of the disinfectants with natural organic matter in water. A large number of DBPs have been identified, with a wide range of chemical structures and properties. The presence of DBPs in drinking water is a matter of concern for human health, and they may also have an unpleasant taste. It is therefore desirable to reduce the presence of DBPs in drinking water.

Introducció

La desinfecció de l'aigua és una de les fites més importants de la salut pública al darrer segle i mig. Les malalties infeccioses com la febre tifoïdal i el còlera, entre d'altres, produïen la mort de milions de persones, i l'eliminació dels patògens causants d'aquestes morts va ésser l'objectiu principal de la desinfecció de l'aigua. A partir de pràcticament l'inici del segle xx, les morts atribuïbles a aquestes malalties van desaparèixer als països desenvolupats (figura 1). No obstant això, casos recents de rebrots de malalties infeccioses, com l'episodi de *Cryptosporidiosi* a Milwaukee (1993) o de còlera al Perú (1991) ens recorden la necessitat de reavaluar contínuament les tècniques de desinfecció per millorar i garantir la desinfecció de l'aigua potable.

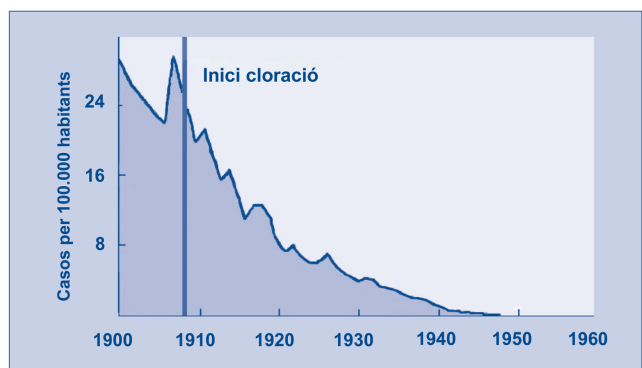


FIGURA 1. Evolució de la febre tifoïdal als EUA (Font: U. S. Centers for Disease Control and Prevention. Summary of Noticeable Diseases. 1997).

Així doncs, l'objectiu de qualsevol procés de tractament de l'aigua és eliminar o inactivar els patògens, així com proporcionar un desinfectant residual a l'aigua tractada per a prevenir el recreixement bacterià en els sistemes de distribució. Els tractaments convencionals (coagulació, floculació, sedimentació, filtració) eliminen la majoria de patògens (99 %-99,9 %), però la desinfecció final és un pas necessari per protegir el consumidor d'aquestes malalties. Els desinfectants més comuns són el clor i l'ozó, encara que existeixen d'altres d'alternatius, com el diòxid de clor, les cloramines i la radiació ultraviolada.

En el procés de potabilització, l'addició d'aquests desinfectants a l'aigua fa que reaccionin amb la matèria orgànica i espècies inorgàniques com el bromur per a formar una sèrie de compostos orgànics i inorgànics que, originalment, no són a l'aigua crua (aigua captada inicialment) i que es denominen generalment *subproductes de desinfecció* (*disinfection by-products*, DBP, en l'acrònim anglès).

L'any 1974, l'holandès Rook¹ va identificar els trihalometans (THM), grup de compostos formats pel cloroform, bromodiclorometà, clorodibromometà i bromoform; són, per tant, els primers DBP coneguts, analitzats des de l'any 1977 a l'aigua de Barcelona.² Els trihalometans no havien estat identificats anteriorment, ja que en els protocols analítics habituals de dècades anteriors, s'empraven solvents de volatilitat similar (el cloroform n'era un) per a l'extracció de compostos orgànics. Rook va demostrar que els THM es produïen com a conseqüència de

la reacció de cloració amb els àcids húmics i fúlvics de la matèria orgànica present a l'aigua. Des de l'any 1974 s'han identificat més de sis-cents DBP en aigües potables o en reaccions de laboratori entre diferents desinfectants i la matèria orgànica. Malgrat aquests esforços, es creu que només s'han identificat el 50 % dels DBP generats per l'addició de clor; el 28 % dels generats pel diòxid de clor; els 17 % dels generats per les cloramines, i el 8 % dels DBP de l'ozó. D'altres autors suggereixen que més del 50 % de l'halur orgànic total (TOX) en l'aigua clorada³ i més del 50 % del carboni orgànic assimilable (AOC) de les aigües ozonitzades encara es desconeix.⁴

El descobriment de la presència de traces de compostos orgànics ($\mu\text{g/L}$ o ng/L) en l'aigua tractada va canviar la creença segons la qual el tractament convencional de l'aigua realitzat durant dècades era tot el que es necessitava per tenir una aigua potable segura. La identificació de nous DBP, alguns amb propietats carcinògenes o mutàgenes, i la demostració que el cloroform i el bromodiolclorometà provocaven càncer en rates de laboratori (1976), va fer que es reguessin els DBP que poden tenir efectes negatius sobre la salut humana. Parnell *et al.*⁵ i Deangelo i McMillan⁶ varen classificar també els àcids dicloroacètic i tricloroacètic com a cancerígens en animals.

La presència dels quatre THM majoritaris en l'aigua tractada es troba legislada a la Unió Europea (2003), amb una concentració màxima permesa de $150 \mu\text{g/L}$, la qual es restringeix a una concentració màxima de $100 \mu\text{g/L}$ a partir de 2009 (Directiva 98/83/CEE i Reial decret 140/2003). Als EUA s'accepta una concentració màxima d'aquests compostos de $80 \mu\text{g/L}$ des de 1998. Els altres DBP que hom pot trobar a la legislació americana són cinc àcids haloacètics (cloro-, dicloro-, tricloro-, bromo- i dibromoacètic), la suma dels quals està regulada a $60 \mu\text{g/L}$. L'altra limitació sobre DBP a la Unió Europea és referida als bromats (BrO_3^-), amb un valor màxim de $25 \mu\text{g/L}$. Als EUA el bromat està legislat a un màxim de $10 \mu\text{g/L}$ i el clorit (ClO_2^-), a 1 mg/L .

Des del descobriment dels DBP a l'aigua tractada, s'ha produït un esforç considerable en la identificació dels factors que influeixen en la formació, l'addició de desinfectants alternatius o l'aplicabilitat de noves etapes físiques (com l'adsorció sobre carbó actiu) en el procés de tractament de l'aigua per tal de reduir-ne els nivells. L'experiència ha demostrat que els DBP es produeixen poc o molt en totes les circumstàncies, és a dir, que la seva presència es pot reduir però no es pot evitar.

Darrerament, s'han publicat diferents recopilacions sobre els DBP. Richardson *et al.*⁷ n'han publicat una sobre la nova generació de DBP que inclou dades epidemiològiques, toxicològiques i l'exposició als subproductes, mentre que Urbansky i Magnuson⁸ han fet una revisió de mètodes i de necessitats de recerca futures.

A continuació hi ha una breu descripció dels principals subproductes de desinfecció identificats fins ara.

Subproductes de cloració i cloraminació

Trihalometans (THM). La seva fórmula general és CHX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$ i/o Br). Els compostos d'aquest grup són, com s'ha esmentat abans, cloroform, diclorobromometà, clorodibromometà i bromoform. La formació dels THM bromats en l'aigua tractada es deu a la reacció següent:



Si s'hi afegeix que algunes aigües contenen una petita concentració de iodurs (a causa, per exemple, de la intrusió salina de l'aigua de mar o de riu amb explotacions salines en els seus marges), també es poden generar els iodoTHM. De fet, al dicloroiodometà (CHCl_2I) se l'anomena *el cinquè THM*. Considerant totes les diferents combinacions de clor, brom i iode, es pot arribar a tenir, teòricament, un total de vint-i-set THM.

Àcids haloacètics (HAA). Són el segon grup majoritari de subproductes després dels THM que hom pot trobar en l'aigua clorada. La seva fórmula general és CH_2XCOOH ; CHX_2COOH i CX_3COOH per als mono-, di- i trihaloacètics, respectivament, essent $\text{X} = \text{Cl}$ i/o Br . Les diferents combinacions ens porten a un total de nou HAA. Recentment, s'han identificat els àcids iodoacètics, que han demostrat ésser molt més tòxics que els seus derivats clorats i bromats.⁹ La formació d'HAA segueix el mateix tipus de reacció que la descrita per als THM (eq. 1).

Hidrat de cloral (HC). El tricloroacetaldehid i derivats bromats es troben habitualment en aigües clorades i formen el tercer grup més important de DBP, encara que la seva concentració comparada amb les que es troben en els altres dos grans grups és significativament molt més baixa. Com que també

se'l denomina *cloral* i ràpidament forma en l'aigua l'hidrat de tricloroacetaldehid, el nom de *hidrat de cloral* és el més emprat. Els acetaldehids mono- i dihalogenats també poden formar-se en aigües clorades, però ràpidament són oxidats a tricloroacetaldehid. L'hidrat de cloral, en contrast amb els THM i HAA, pot formar-se per reacció entre l'acetaldehid i el clor. Si tenim en compte que l'acetaldehid és un dels principals DBP d'ozonització, la seva reacció amb el clor explica la formació d'alts nivells d'hidrat de cloral en aigües ozonitzades (p. e. piscines on s'ozonitzi l'aigua).

Haloacetonitrils (HAN). La seva fórmula general és CHX_2CN i CX_3CN ($\text{X} = \text{Cl}$ i/o Br). Els dihaloacetonitrils es troben més que els trihaloacetonitrils; d'aquests darrers no hi ha patrons comercials. L'origen d'aquests compostos és l'halogenació d'aminoàcids presents a l'aigua. Es descomponen fàcilment en presència de clor lliure residual, a temperatures elevades, i s'hidrolitzen quan el pH és elevat. Com a exemple, Glezer *et al.*¹⁰ van demostrar que la concentració dels haloacetonitrils en l'aigua de l'aixeta pot ser d'entre un 20 % i un 57 % inferior a la concentració d'aquests compostos a la sortida de la planta de tractament.

Haloacetones (HK). Són compostos normalment detectats en aigües clorades en nivells molt baixos ($< 1 \mu\text{g/L}$). Dihaloacetones ($\text{CHX}_2\text{COCH}_3$) i trihaloacetones (CX_3COCH_3) poden formar-se a partir d'acetona (subproducte de l'aigua ozonitzada) i clor, dels quals s'obtenen dicloro- i tricloroacetona.

Cloropicrina (CP) i clorur de cianogen (CNCl). El primer és el nom comú del tricloronitrometà (Cl_3CNO_2) i tant aquest com el CNCl o els seus derivats bromats respectius s'han identificat en aigües clorades i cloraminades. S'ha postulat com a mecanisme de reacció per als halurs de cianogen la reacció entre el desinfectant i els aminoàcids aromàtics i alifàtics.

MX. El compost 3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)furanona i el seu isòmer geomètric, l'àcid (E)-2-cloro-3-(diclorometil)-4-oxobutenoic, se'ls anomena MX i E-MX (per la seva dificultat en ésser identificats), respectivament. El MX és el subproducte de desinfecció conegut que contribueix en proporció més gran a la mutagenicitat de les aigües clorades. Com en els casos anteriors, també es troben el seus derivats bromats, però la dificultat analítica fa que no es disposi de gaire referències a la bibliografia.¹¹

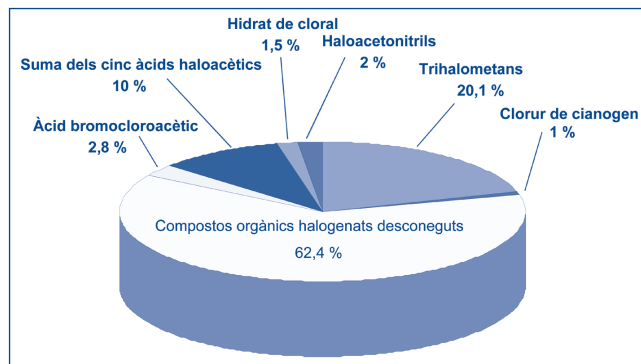


FIGURA 2. Mitjana de la distribució de DBP en aigües clorades als EUA (Font: S. W. Krasner. Metropolitan Water District of Southern California).

NDMA. És l'acrònim de N-nitrosodimetilamina ($\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$. És un compost recentment identificat en aigües cloraminades i en aigües residuals clorades. El mecanisme de la formació encara no és ben conegut, però la seva toxicitat (regulat per llei a Califòrnia a un màxim de 20 ng/L) i la seva difícil determinació tenen un interès emergent en la bibliografia.

La figura 2 ens mostra una distribució tipus dels DBP majoritaris en aigües clorades realitzada a partir de les dades obtingudes en estudis del conjunt de la nació als EUA.

Subproductes d'ozonització

Els tres principals grups de compostos d'ozonització són els aldehids, cetoàcids i àcids carboxílics. Entre els primers, els compostos majoritaris són el formaldehid i l'acetaldehid, així com els dialdehids glicoxal i metilglicoxal. Dels cetoàcids, amb una mitjana de concentracions de cinc a deu vegades superiors als aldehids, cal destacar l'àcid pirúvic ($\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{COOH}$)

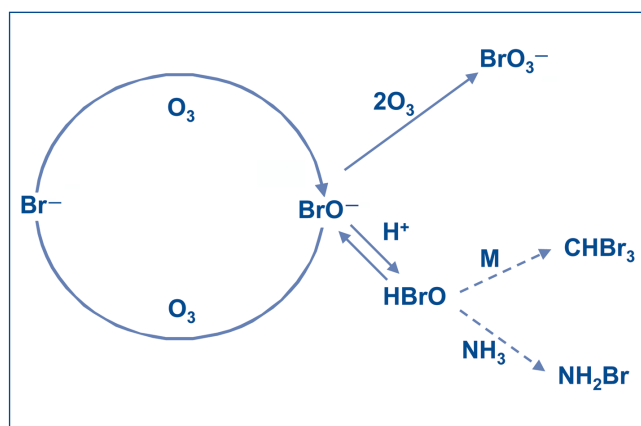


FIGURA 3. Diagrama del cicle d'oxidació del bromur per efecte de l'ozó.

i l'àcid cetomalònic (HOOC-CO-COOH), com a més representatius. Dels àcids carboxílics hi ha poca informació disponible, però el compost majoritari és l'oxàlic (HOOC-COOH) i en una proporció més baixa, l'àcid fòrmic i l'acètic. En presència de bromurs, l'ozó reacciona segons l'esquema descrit per Haag i Hoigné¹² (vegeu figura 3) per formar bromat (BrO_3^-) i àcid hipobromós, que donarà lloc a la formació de bromoform.

Formació dels DBP

L'especiació i la concentració dels DBP en l'aigua depenen de diferents paràmetres de qualitat de l'aigua (p. e., matèria orgànica natural, clor residual, temps de reacció, temperatura, concentració de bromurs, pH, amoníac, etc) i de les condicions d'operació de la planta de tractament.

La matèria orgànica natural (NOM) —àcids húmics, àcids fúlvics, etc.— és el principal precursor dels DBP. A la pràctica no existeix un procediment analític que permeti caracteritzar la matèria orgànica de l'aigua. Habitualment, la matèria orgànica es quantifica com la concentració de carboni orgànic total (TOC). Una concentració elevada de matèria orgànica requereix més demanda de clor i aquesta, al seu torn, requereix més dosi de clor per a mantenir el clor residual en els sistemes de distribució. Com a conseqüència d'aquesta dosi més gran de clor es produeix un increment de la formació de DBP. Hi ha poca informació dels efectes de la NOM en l'especiació dels DBP. En les aigües amb bromurs, en general, en una aigua amb una concentració baixa de NOM, es genera més percentatge de DBP bromats que en una aigua amb una concentració de NOM elevada. Això és així perquè aquesta darrera requerirà més dosi de clor, i d'això resulta una relació entre brom i clor més baixa. Un camí efectiu, doncs, per controlar la formació de DBP és intentar baixar el nivell de TOC abans de la cloració.

La dosi de clor és un factor clau en la formació de DBP. Alguns dels DBP són productes intermedis de la cloració i d'altres són productes finals. Els productes intermedis poden ésser posteriorment oxidats pel clor a productes finals, per exemple, els THM. Molts DBP mono- i dihalogenats (excepte àcids monohaloacètics i dihaloacètics) són productes intermedis i, per tant, la seva posterior cloració donarà lloc a compostos dihalogenats i trihalogenats i d'altres DBP. En casos com el del

clorur de cianogen, aquest pot reaccionar amb el clor per donar cianat i, per tant, un increment del clor residual donarà lloc a una reducció de la concentració del clorur de cianogen. Així doncs, es pot dir que en un procés de tractament convencional, l'increment de la dosi de clor implicarà més nombre de DBP (p. e., THM, HAA...) i, per tant, una manera efectiva de controlar la formació de DBP és reduir la dosi de clor tant com sigui possible.

El temps de contacte incrementarà la formació de DBP, com els THM i els HAA, que són productes finals, però es pot produir una disminució dels DBP intermedis, sobretot a altes dosis de cloració, i d'aquells compostos que s'hidrolitzen (p. e., trihaloacetaldehids, trihaloacetones, àcids trihaloacètics, trihalonitrometans, etc.).

L'especiació del clor es troba afectada pel valor del pH. A valors baixos, l'espècie dominant del clor és HClO , mentre que a valors alts és ClO^- . A mesura que el pH augmenta, es formen més THM però menys HAA i d'altres DBP, així com un TOX més baix. També a mesura que augmenta el pH es redueix la formació dels DBP que s'hidrolitzen, però s'incrementen els THM.

Els efectes de la presència de bromur en la formació de DBP han estat molt estudiats.¹³ L'àcid hipobromós i l'hipobromit formats per oxidació del clor i/o de l'ozó condueixen a la formació majoritària de DBP bromats i una subsegüent disminució dels clorats, ja que el brom és més reactiu amb la NOM que el clor. Respecte als principals DBP, cal esperar que els nivells de THM estiguin desplaçats cap a les espècies més bromades (p. e., aigua de Barcelona) i que la concentració molar dels àcids trihaloacètics sigui més baixa a nivells alts de bromur que a l'inversa, especialment a pH alts, a causa de la inestabilitat dels àcids bromats trihaloacètics, principalment el tribromoacètic, que descompondrà a bromoform. Per a altres espècies, com els halurs de cianogen, l'augment de bromurs en l'aigua té un efecte mínim en la concentració molar total del clorur i bromur de cianogen. Hi ha altres factors que influeixen en la formació dels DBP (p. e., amoníac, temperatura, etc.), que no abordarem aquí per raons d'espai.

D'altra banda, els efectes dels processos de tractament en la formació i l'eliminació dels DBP, així com la revisió de les tecnologies disponibles per controlar-los, requereixen per si mateixos una revisió monogràfica individualitzada.

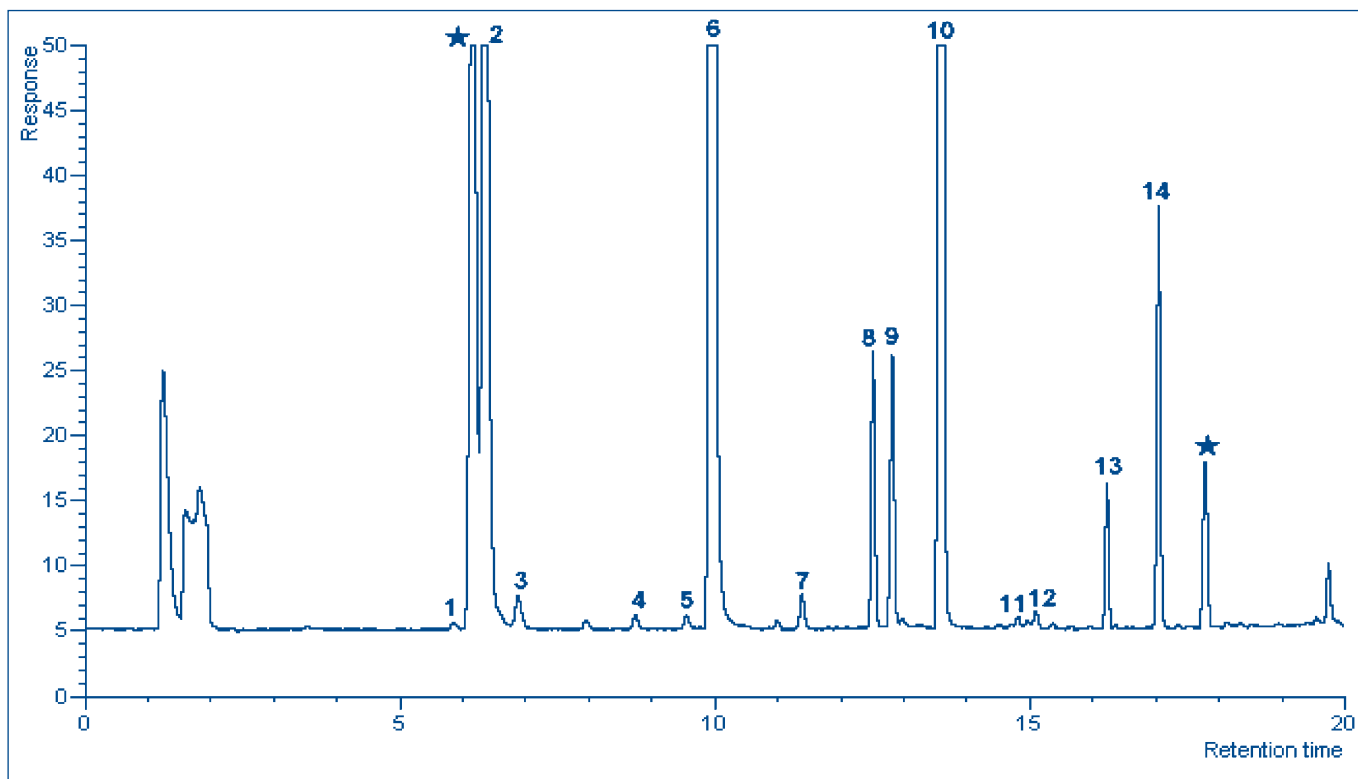


FIGURA 4. Cromatograma (GC-ECD) d'una mostra preclorada per a la determinació de THM, d'altres DBP i solvents clorats emprant la tècnica d'espai de cap. Condicions cromatogràfiques: Columna DB-624 (30 m × 0,32 mm; 1,8 μm gruix de film). Programació: 40 °C (5 min) a 6 °C/min fins a 140 °C i a 15 °C/min fins a 200 °C. *Split*: 1/20. *T* injector i detector: 225 °C i 30 °C. Identificació: (1) *cis*-1,2-dicloroetilè, (*) bromoclorometà (p. i.), (2) cloroform, (3) tetraclorur de carboni, (4) tricloroetilè, (5) dibromometà, (6) diclorobromometà, (7) 1,1-dicloroacetona, (8) dicloroacetonitril, (9) percloroetilè, (10) clorodibromometà, (11) dicloroiodometà, (12) 1,1,1-tricloroacetona, (13) clorobromoacetonitril, (14) bromoform, (*) 1,4-diclorobutà (p. i.).

Metodologies analítiques per a la determinació dels principals DBP

L'anàlisi dels principals DBP és relativament senzilla, no requereix una instrumentació massa sofisticada i és a l'abast de molts laboratoris. L'Agència de Protecció Ambiental (EPA) dels EUA té publicats els mètodes oficials d'anàlisi dels principals subproductes regulats al seu país, que poden descarregar-se gratuïtament (www.epa.gov/ogwdw/methods/methods.htm). Descriurem a continuació les principals metodologies per analitzar-los.

Anàlisi de trihalometans

Els trihalometans poden analitzar-se per diferents mètodes, com l'espai de cap (mètode oficial al Japó), purga i trampa (mètodes EPA 502.2 i 524.2 als EUA), microextracció líquid-

líquid (LLE) amb metil-*t*-butilèter (mètode EPA 551.1) o pentà (Standard Methods 6232B), entre d'altres, o bé amb tècniques més recents, com la microextracció en fase sòlida (SPME) o la injecció aquosa directa. Tots aquests mètodes tenen els seus avantatges i desavantatges. Així, per exemple, l'espai de cap pot sobreestimar la concentració de bromoform, si la mostra conté quantitats significatives d'àcid tribromoacètic;¹⁴ el mètode de purga i trampa utilitza detectors de fotoionització i conductivitat electrolítica (detectors no gaire habituals) o d'espectrometria de masses (equips instrumentals de cost elevat); la LLE no és automatitzable i, si s'utilitza pentà com a solvent d'extracció, ràpidament es pot contaminar si hi ha cloroform ambiental. L'opció possiblement més simple utilitza la LLE o el mètode d'espai de cap com a mètode de concentració i d'anàlisi posterior per cromatografia de gasos amb detector de captura electrònica (GC-ECD). Ambdós mètodes permeten analitzar d'altres DBP minoritaris i solvents halogenats (p. e., tricloroetilè, percloroetilè i 1,2-

dicloroetà, regulats a la nostra legislació) en una sola anàlisi. La darrera tècnica és l'emprada a AGBAR i consisteix a escalfar la mostra en un vial que conté un espai lliure o espai de cap. La mostra, que està estabilitzada amb àcid ascòrbic —per destruir el clor lliure i evitar que continuï reaccionant per formar més THM—, s'escalfa a 70 °C durant quinze minuts i s'analitza una alíquota de la fase vapor. La figura 4 ens mostra un cromatograma d'una aigua preclorada i les condicions cromatogràfiques emprades.

Aquest mètode, que té uns límits de detecció al voltant dels 0,25 µg/L per compost individualitzat, permet també la determinació d'haloacetnitrils i haloacetones, però no l'hidrat de cloral, que es descompon en cloroform quan s'escalfa la mostra. En l'anàlisi de THM cal distingir entre els THM instantanis, que són els presents a la mostra fins que s'atura la reacció amb l'àcid ascòrbic, i la formació potencial de THM (THM-FP). Aquesta darrera mesura la màxima concentració de THM que poden formar-se mentre hi hagi clor lliure que continuï reaccionant amb la matèria orgànica (normalment 24-48 h). Aquesta diferència entre els dos nivells de THM és de cabdal per a les companyies subministradores d'aigua, ja que l'aigua de sortida de planta té clor lliure i aquest continuarà reaccionant fins a l'aixeta del consumidor. La figura 5 ens mostra l'e-

xemple de la formació potencial de THM d'una aigua tractada a la sortida d'una planta potabilitzadora.

Anàlisi d'àcids haloacètics (HAA)

El mètode més emprat per analitzar els nou HAA d'interès ha estat l'EPA 552.2 o l'Standard Methods 6251B, que consisteix en una microextracció amb metil-t-butilèter (MtBE) en condicions àcides seguida d'una etapa de derivatització per tal d'aconseguir els seus respectius èsters metílics i l'anàlisi posterior per cromatografia de gasos amb detecció per captura d'electrons (GC-ECD). La derivatització dels àcids haloacètics s'ha fet, tradicionalment, amb diazometà, però, com que resulta perillós, s'ha substituït per metanol àcid (10 % H₂SO₄), que és més eficaç per a la completa metilació d'alguns àcids mixtos i trihaloacètics, que havien ocasionat problemes a alguns laboratoris. L'optimització d'aquestes noves condicions ha originat, recentment, la publicació del mètode EPA 552.3. La figura 6 ens mostra com a exemple el cromatograma GC-ECD d'una mostra d'aigua preclorada, on s'observen els diferents àcids haloacètics identificats, junt amb uns altres DBP que acompanyen en el procés d'extracció emprat.

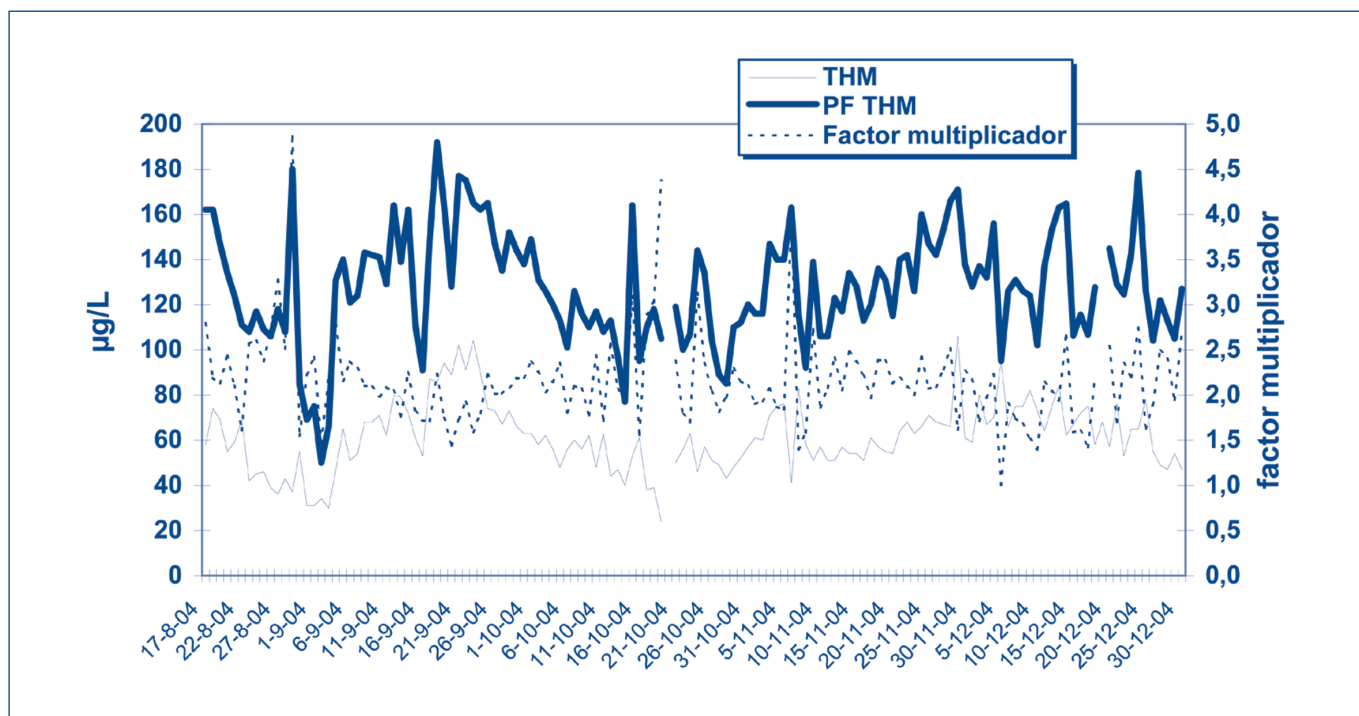


FIGURA 5. Nivells de trihalometans mesurats a la sortida d'una planta de tractament (---); la seva formació potencial (—) i el factor multiplicador experimental entre els dos valors (- - -).

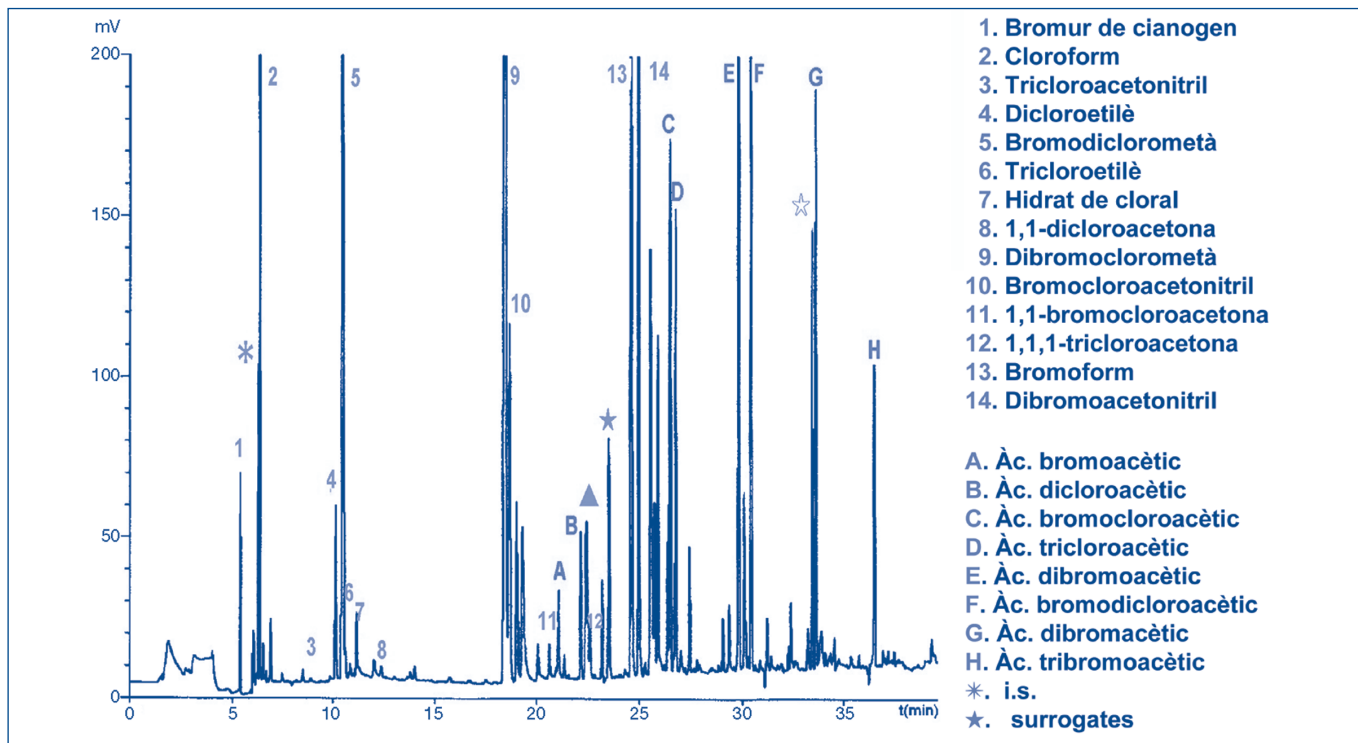


FIGURA 6. Cromatograma (GC-ECD) d'una mostra d'aigua preclorada emprant el mètode EPA 552.2. Condicions cromatogràfiques: Columna DB-1 (30 m × 0,25 mm; 1 µm gruix de film). Programació: 35 °C (9 min) a 1 °C/min fins a 40 °C (3 min) i a 6 °C/min fins a 225°C. T injector i detector: 175 °C i 350 °C, respectivament.

Anàlisi de DBP minoritaris (haloacetoni-trils, haloacetones, hidrat de cloral, cloropicrina)

El mètode que permet la identificació d'aquests grups de compostos és l'EPA 551.1, ja que el mètode d'espai de cap no és vàlid per a l'hidrat de cloral i tampoc és eficient per a l'anàlisi de diverses haloacetones. La figura 7 mostra l'esquema analític següent, on s'ha substituït el pentà per MtBE, a causa de la poca recuperació de l'hidrat de cloral amb el primer solvent. Una altra modificació recent és la substitució del NaCl per Na₂SO₄, ja que el bromur que porta la sal com a impuresa pot donar, en

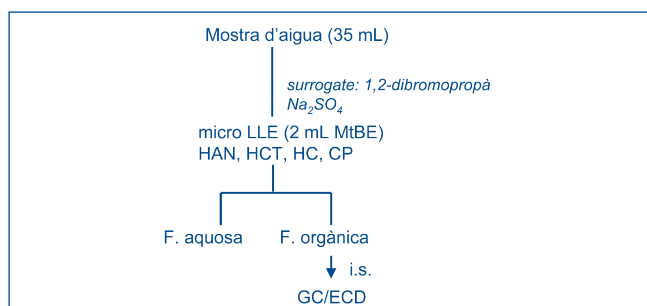


FIGURA 7. Procediment analític per a l'anàlisi de DBP minoritaris (EPA 551.1).

presència de clor, l'àcid HOBr i formar DBP bromats. La mostra problema, contenint clor lliure, pot preservar-se amb àcid ascòrbic o tiosulfat sòdic per destruir-ne l'excés.

Anàlisi d'halurs de cianogen

Els mètodes d'espai de cap i l'extracció-líquid-líquid amb detecció per GC-ECD o bé l'anàlisi per purga i trampa amb GC-MS de la mostra escalfada són els principals mètodes descrits a la bibliografia per a la determinació conjunta del clorur i bromur de cianogen. D'altra banda, Cancho *et al.*¹⁵ han analitzat la presència d'aquests compostos en l'aigua de Barcelona mitjançant un mètode alternatiu, la SPME-GC-ECD, capaç de determinar-los en nivells de sub-µg/L.

Anàlisi de bromat i clorit

El bromat (BrO₃⁻), format com a subproducte de l'ozonització d'aigua amb bromur, i el clorit (ClO₂⁻), subproducte de degradació del diòxid de clor, s'analitzen per cromatografia iònica.

El mètode EPA 300.1 és l'aconsellat per a la determinació de traces de bromat i consisteix en l'anàlisi per cromatografia iònica amb supressió iònica i detecció conductimètrica. El mètode és laboriós, ja que està sotmès a moltes interferències que s'han d'eliminar (sulfats, clorurs...) i al ràpid deteriorament de les columnes. En condicions habituals de treball el límit de detecció dels bromats és de 0,2 µg/L.

La taula 1 ens mostra com a exemple l'evolució dels diferents DBP¹⁶ en els diversos estadis d'una planta de tractament com la de Sant Joan Despí (Barcelona), que inclou una precloració (i/o dioxicloraçió), coagulació, floculació, sedimentació, filtració per sorra (addició d'aigua de pous), ozonització, filtració

amb carbó actiu i postcloració. Es pot observar que els DBP es formen ja en el procés de precloració; en l'etapa de filtració per sorra encara són més elevats, fet que demostra que la reacció continua i que la filtració per sorra no és una eina adequada per eliminar els DBP. L'etapa d'ozonització tampoc sembla afectar gaire el comportament dels subproductes, excepte per dilució, quan s'empra aigua de pous abans de l'ozonització. La filtració amb carbó actiu elimina tots els DBP formats, independentment de l'estat dels filtres, excepte en el cas dels trihalometans, en què aquesta està limitada al grau d'envelliment del carbó. A l'etapa final de postcloració es formen de nou tots els DBP, però en quantitats significativament inferiors, excepte en els THM.

TAULA 1. Mitjana de la concentració dels DBP (µg/L) i mín. i màx. a l'aigua de la planta de S. J. Despí (nov. 97-març 98).

Compostos	Aigua riu	Preclorada	Filtrada sorra	Ozonitzada	Filtrada carbó	Postclorada
Cloroform	0,2 (nd-0,8)	8,0 (2-17)	9,5 (2-22)	8,0 (2-16)	7,5 (4-12)	7,0 (4-13)
Bromodiolclorometà	nd	13 (6-28)	19 (12-32)	18 (11-28)	17 (11-25)	17 (11-25)
Clorodibromometà	nd	13 (6-26)	30 (22-52)	29 (22-44)	23,5 (18-31)	27 (22-32)
Bromoform	nd	6,0 (1,5-14)	22 (15-31)	22 (17-32)	15 (13-20)	21 (15-27)
THM TOTALS	0,2 (nd-2,4)	40 (20-50)	80,5 (56-102)	77 (58-95)	63 (47-80)	72 (58-91)
Àc. cloroacètic	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Àc. bromoacètic	nd	1,3 (nd-0,2)	0,3 (nd-0,2)	1,0 (nd-0,2)	nd	nd
Àc. dicloroacètic	nd	6,0 (2,8-16)	5,8 (2,8-14)	5,6 (3,4-10)	0,4 (nd-2,7)	0,9 (nd-2,0)
Àc. bromocloroacètic	nd	8,8 (6,4-15)	8,2 (7,1-11)	9,1 (8-11,4)	0,8 (nd-3,2)	2,5 (1-3,9)
Àc. tricloroacètic	1,0 (0,3-1,6)	6,0 (3,1-8,5)	4,8 (3,5-4,5)	5,2 (3,7-7,1)	1,5 (nd-3)	1,5 (0,3-2,5)
Àc. dibromoacètic	nd	5,6 (3,1-10)	6,7 (5-8,4)	7,7 (5,2-10)	0,6 (nd-3,1)	3,7 (2,1-5,7)
Àc. bromodiolcloroacètic	nd	11 (7,1-18)	9,4 (7-12,5)	9,9 (6,8-14)	2,4 (nd-3,9)	4,2 (1,1-7,6)
Àc. clorodibromoacètic	nd	9,5 (7,2-16)	8,3 (4,7-11,5)	8,1 (5,5-11)	2,3 (nd-4,4)	4,8 (3-7,2)
Àc. tribromoacètic	nd	5,1 (2,3-10)	5,0 (3-10)	5,5 (3,1-10)	1,0 (nd-1,7)	4,0 (2,7-4,9)
HAA TOTALS	1,0 (0,8-1,6)	53,4 (38-71)	48,5 (42-76)	52,1 (41-76)	9,0 (nd-9)	21,6 (11-32)
Tricloroacetoneitril	nd	nd	nd	nd	nd	—
Dicloroacetoneitril	nd	1,1 (0,6-1,6)	1,3 (1-2)	1,2 (0,9-1,6)	nd	0,4 (0,2-1,0)
Bromocloroacetoneitril	nd	1,6 (0,4-1,9)	3,2 (1,3-4,3)	3,2 (1,3-4,5)	nd	0,6 (nd-0,7)
Dibromoacetoneitril	nd	2,5 (0,6-7,6)	4,6 (4,6-8,7)	7,0 (5,5-9,9)	nd	1,5 (0,6-3,1)
HAN TOTALS	nd	5,2 (1,6-11)	9,1 (6,9-14)	11,4 (8,4-15)	nd	2,5
1,1-dicloroacetona	nd	0,4 (0,1-0,2)	0,2 (nd-0,5)	0,3 (nd-0,4)	nd	0,1 (nd-0,2)
1-bromo-1-cloroacetona	nd	0,3 (0,1-0,3)	0,3 (0,3-0,4)	0,3 (0,3-0,4)	nd	nd
1,1,1-tricloroacetona	nd	0,4 (0,2-1)	0,3 (nd-0,5)	0,3 (nd-0,5)	nd	nd
1,1-dibromoacetona	nd	0,6 (0,2-2)	1,2 (0,6-1,2)	1,2 (0,6-2,1)	nd	0,3 (0,1-0,7)
1,1-dibromobutanona	nd	nd	nd	nd	nd	nd
HK TOTALS	nd	1,7 (0,9-2,8)	0,5 (1,4-2,8)	0,6 (0,5-2,1)	nd	0,1 (0,1-0,8)
Cloropicrina	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Hidrat de cloral	nd	0,7 (0,6-1,1)	1,1 (0,7-1,1)	1,0 (0,7-1,4)	nd	0,2 (nd-0,5)

nd: no detectat. THM (n = 20, mètode HS/GC/ECD; columna DB-624). HAA (n = 10, mètode AME/GC/ECD; columna DB-1). HAN, HK, CH i CP (n = 10, mètode LLE/GC/ECD; columna DB-1).

Identificació de nous DBP

Com s'ha dit prèviament, la identificació de DBP ha estat restringida a aquells compostos volàtils i de baix pes molecular que poden analitzar-se per GC-MS, ja sigui directament ja sigui mitjançant derivatització. La utilització de l'acoblament de cromatografia líquida i l'espectrometria de masses (LC-MS i LC-MS-MS) amb tècniques de ionització, com electroesprai (ESI) o ionització química a pressió atmosfèrica (APCI), encara que no rutinàriament, comença a emprar-se per a la determinació de DBP polars, hidrofílics i d'alt pes molecular. N'han limitat l'ús fins ara raons com la manca de biblioteca d'espectres per als compostos desconeguts, el fet que diferents analits requereixin paràmetres d'instrumentació específics i, sobretot, que fins fa poc les sensibilitats dels instruments estaven per sobre dels nivells a què aquests DBP poden trobar-se en les aigües. Entre els pocs treballs que es poden trobar actualment en la bibliografia poden destacar-se aquells que, mitjançant reactius com la dinitrofenilhidrazina, permeten derivatitzar DBP amb grups carbonils. Uns altres estudis fan èmfasi en els productes de cloració o ozonització de contaminants antropogènics presents a l'aigua, com el bisfenol-A, estrògens (etinilestradiol, estradiol), detergents (alquilfenols etoxilats), plaguicides, microcistines o fàrmacs. La nova generació d'instruments del tipus GC-MS-TOF i LC-Q-TOF (TOF o temps de vol) amb la possibilitat de fer mesures de masses exacta dels productes desconeguts obre una porta prometedora per a la identificació de nous DBP.

Importància dels DBP

La preocupació per possibles riscos per a la salut de les persones, el fet que alguns causin càncer en animals de laboratori i que diversos estudis hagin revelat possibles riscos en la reproducció i el desenvolupament humans fan que hi hagi un interès creixent per aquests tipus de compostos. No cal oblidar, però, que les regulacions actuals fixen límits (p. e., THM) que són quatre ordres de magnitud inferiors als considerats adversos en els darrers estudis sobre reproducció humana. Hi ha força estudis recents en relació amb el càncer i els THM. El Departament de Salut del Regne Unit va publicar l'any 1999 (<http://www.doh.gov.uk/drink.htm>) un estudi la conclusió final del qual era que no hi havia evidència objectiva de la relació entre el consum d'aigua amb THM i el càncer de bufeta. Cal tenir en compte, però, que existeixen unes altres fonts d'exposició als THM, com aigües de piscines, l'aigua de la dutxa,

sense menysprear d'altres factors de risc, molt difícils de separar dels assignables als THM de l'aigua potable. L'EPA assenyala que una persona pot patir una exposició als THM a l'entorn de dues vegades superior per efecte d'inhalació i adsorció epidèrmica que bevent dos litres de la mateixa aigua.

Conclusions

La minimització dels DBP és un objectiu comú a la pràctica totalitat dels proveïments d'aigua, però és evident que, malgrat els esforços realitzats, hi ha un llarg camí per recórrer. Entre els reptes més importants en un futur pròxim apareixen les necessitats d'investigació per a la identificació de compostos desconeguts (> 40 % TOX i carboni orgànic assimilable), de mètodes analítics quantitius per als nous DBP, de l'estudi de la seva presència a les xarxes de distribució, de dades toxicològiques dels nous DBP, incloent-hi les seves barreges per estudiar efectes sinèrgics, i la investigació referent a riscos per a la salut de les persones.

Referències bibliogràfiques

- 1) J. ROOK, *Water Treat. Exam.*, vol. 23 (1974), p. 234-243.
- 2) J. RIVERA; F. VENTURA; J. GUARDIOLA; J. PERRAMÓN; N. SALVATELLA, *Intern. J. Water Supply Assoc. AQUA*, vol. 5 (1982), p. 469-474.
- 3) A. A. STEVENS; L. A. MOORE; C. J. SLOCUM; B. L. SMITH; D. R. SEEGER; J. C. IRELAND, *Disinfection by-products: Current Perspectives*, AWWA. Denver, CO, USA, 1989.
- 4) S. W. KRASNER; B. M. COFFEY; P. A. HACKER; C. J. HWANG; C.-Y. KUO; A. A. MOFIDI; M. J. SCLIMENTI. *Proc. 4th. International BOM Conference*. International Working Group on Biodegradable Organic Matter in Drinking Water, Waterloo (Ontàrio); Canadà, 1996.
- 5) M. J. PARNELL; L. D. KOLLER; J. H. EXON; J. M. ARNZEN, *Envir. Hlth. Perspect.*, vol. 69 (1986), p. 73-79.
- 6) A. B. DEANGELO; L. P. McMILLAN. USEPA, *Health Effects Res. Lab.*, Cincinnati, Ohio, 1988.
- 7) S. D. RICHARDSON; J. E. SIMMONS; G. RICE, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36 (2002), p. 198A-205A.
- 8) E. T. URBANSKY; M. L. MAGNUSON, *Anal. Chem.*, vol. 74 (2002), p. 260A-267A.
- 9) M. J. PLEWA; E. D. WAGNER; S. D. RICHARDSON; A. D. THRUSTON; Y.-T. WOO; A. B. McKAGUE, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38 (2004), p. 4713-4722.

- 10) V. GLEZER; B. HARRIS; N. TAL; B. IOSEFZON; O. LEV, *Water Res.*, vol. 8 (1999), p. 1938-1948.
- 11) J. ROMERO; F. VENTURA; J. CAIXACH; J. RIVERA; R. GUERRERO, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 59 (1997), p. 715-722.
- 12) W. R. HAAG; J. HOIGNÉ, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 17 (1983), p. 261-267.
- 13) G. A. COWMAN; P. C. SINGER, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30 (1996), p. 16.
- 14) Y. TAKAHASHI; S. ONODERA; M. MORITA; Y. TERAQ, *J. Health Sci.*, vol. 49 (2003), p. 1-7.
- 15) B. CANCHO; F. VENTURA; M. T. GALCERAN, *J. Chromatogr. A.*, vol. 897 (2000), p. 307-315.
- 16) B. CANCHO; F. VENTURA; M. T. GALCERAN, *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 63 (1999), p. 610-617.

Autors

Francesc Ventura va néixer a Barcelona l'any 1953. Va estudiar la llicenciatura de química a la Universitat Autònoma de Bar-

celona i va realitzar la seva tesi doctoral al CSIC, sota la direcció del professor Josep Rivera. Des de l'any 1977 fins a l'any 1992 va treballar al CSIC de Barcelona i l'any 1992 es va incorporar a AGBAR-Aigües de Barcelona, on és cap de l'Àrea de Química Orgànica. Les seves àrees prioritàries són els contaminants orgànics a les aigües i el desenvolupament de tècniques per a la determinació de compostos orgànics en els processos de potabilització.

Beatriz Cancho va néixer a Barcelona l'any 1970. Va estudiar la llicenciatura de química a la Universitat de Barcelona i va realitzar la seva tesi doctoral sobre DBP a la planta de potabilització de Sant Joan Despí (Barcelona), sota la direcció del doctor Francesc Ventura i Amat i de la doctora Maria Teresa Galceran i Huguet (catedràtica de Química Analítica de la Universitat de Barcelona). L'any 2000 es va incorporar al Departament de Química Analítica (Àrea de Nutrició i Bromatologia) de la Universitat de Vigo, on porta a terme tasques de docència i d'investigació de pesticides en mostres d'aliments i mostres ambientals.