

## **Trihalomethanes occurrence in drinking water from Maracaibo, Venezuela.**

**Avismelsi Prieto y Lenín Herrera\***

*Departamento de Química, Facultad de Agronomía, LUZ*

*\*Instituto de Investigaciones Petroleras, Facultad de Ingeniería, LUZ.*

### **Abstract**

This study was performed to evaluate the occurrence of trihalomethanes (THM's), in drinking water from Maracaibo, Venezuela. The evaluation was carried out taking samples from two distribution systems of the city, one of them supplied with treated surface water, and the other system supplied with treated ground water. In both cases chlorination was the disinfection process used. The analytical procedure to determine THM's concentration was extraction by purge-trap and gas-liquid chromatography. The results of this study showed that the mean value of THM's concentration in samples from the system supplied with surface water was  $56.6 \pm 15.9 \mu\text{g/L}$  and the highest value observed was  $103.0 \mu\text{g/L}$ . Chloroform was the major constituent, the mean concentration value was  $39.7 \pm 10.1 \mu\text{g/L}$ , which represented 70% of the total THM's measured. This value is higher than the recommended levels by the World Health Organization ( $30 \mu\text{g/L}$ ). The mean concentration found in drinking water from the system supplied by groundwater was  $4.2 \pm 2.1 \mu\text{g/L}$ . The values of THM's concentrations in samples processed after 48 hours showed values 42.9 to 89.0% higher than those of the samples processed instantaneously.

**Key words:** Venezuela, trihalomethanes, drinking water.

## **Trihalometanos en el agua potable de Maracaibo, Venezuela**

### **Resumen**

Se presenta la primera evaluación de trihalometanos (THM) en el agua potable de Maracaibo, Venezuela. Los THM son compuestos organohalogenados tóxicos que se producen durante la etapa de cloración del agua potable. Los análisis se realizaron empleando extracción por purga/atrapamiento y cromatografía gas-líquido. Las concentraciones de THM instantáneos en agua potable de origen superficial presentaron una media de  $56,6 \pm 15,9 \mu\text{g/L}$  con un máximo de  $103,0 \mu\text{g/L}$ . El cloroformo fue el principal constituyente de los THM, con una media de  $39,7 \pm 10,1 \mu\text{g/L}$  y representando el 70% de los mismos. Los niveles encontrados superan a los establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para agua potable. La concentración media para los THM instantáneos en agua potable de origen subterráneo resultó de  $4,2 \pm 2,1 \mu\text{g/L}$ . No se detectó la presencia de bromoformo en las muestras analizadas. Los THM finales-48 horas presentaron un incremento promedio de 42,9% con un máximo de 89,0%.

**Palabras claves:** Venezuela, trihalometanos, agua potable.

## Introducción

En los últimos 20 años se ha incrementado la atención de las autoridades sanitarias y ambientales a la presencia en el agua potable de ciertos compuestos organohalogenados volátiles, llamados THM ( $\text{CHCl}_3$  -  $\text{CHBrCl}_2$  -  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  y  $\text{CHBr}_3$ ) [1]. Estos compuestos son generados en las plantas de tratamiento que realizan la desinfección mediante la cloración de aguas conteniendo precursores orgánicos, tales como sustancias húmicas, algas y productos extracelulares [2-5]. Diversos autores han demostrado las propiedades cancerígenas y mutagénicas de los THM [6-7]. Por esta razón muchos países han fijado niveles máximos permitidos de THM totales en agua potable. E.E.U.U. ha establecido una concentración de 100  $\mu\text{g/L}$  de THM totales instantáneos y la OMS un máximo de 30  $\mu\text{g/L}$  de cloroformo. Hasta la fecha en Venezuela no se ha legislado sobre el tópico y sus organismos gubernamentales no han informado sobre los niveles de THM en las aguas potables que se consumen en el país. Atendiendo a la particular importancia de que se conozcan los niveles de estos contaminantes, se presenta en este trabajo la primera evaluación de THM en el agua potable de la región.

## Parte experimental

El área de estudio está localizada en el Estado Zulia al occidente de Venezuela. El acueducto de Maracaibo procesa por separado 6.500 L/s de agua cruda de origen superficial (97,7% del caudal servido) y 150 L/s de agua de origen subterráneo. En ambos casos la desinfección se realiza por cloración. La distribución del agua potable de origen superficial se efectúa a través de 2 estanques de almacenamiento, ubicados en las partes norte y sur de la ciudad. La pequeña producción de agua potable de origen subterráneo es servida directamente a poblados que rodean la planta de tratamiento y que no reciben agua potable de origen superficial. Durante el período febrero-septiembre de 1992, fueron recolectadas 70 muestras de grifos ubicados en las entradas de casas de la ciudad de Maracaibo y se les analizó THM instantáneos; a 16 de las

Tabla 1

Condiciones instrumentales empleadas en la purga/atrapamiento - cromatografía gaseosa

Columna analítica	1/4 " d x 9' 1 en vidrio primeras 2", 3% SP-1000 sobre chromosorb G 60/80 mesh; el resto 1% SP-1000 sobre carbopack B 60/80 mesh.
Gas de arrastre	He a 40 mL/min.
Temperatura del inyector	150°C
Temperatura del detector	225°C
Programa del horno	45°C por 3 min. 45 → 220°C a 8°C/min 220°C por 6 min.
Detector	Conductividad electrolítica (Hall)
Solvente	n-propanol a 0,55 mL/min.
Gas reductor	H <sub>2</sub> a 28 mL/min.
Catalizador	Tubo de níquel
Temperatura del reactor	810°C
Extracción	Purga y atrapamiento
Volumen de muestra	5,0 mL
Gas de purga	He a 40 mL/min.
Trampa	100% Tenax
Purga	11 min. a 24°C
Desorción térmica	a 180°C por 5 min.

mismas se les determinó THM finales-48 horas [8]. El análisis de THM fue realizado según el protocolo de la EPA [9] mediante extracción por purga-atrapamiento y cromatografía gas-liquido; la cuantificación se realizó utilizando el método del estándar externo. Se empleó un cromatógrafo gaseoso Perkin-Elmer Sigma-300 equi-

Tabla 2

Concentración media, rango y coeficiente de variación de THM instantáneos ( $\mu\text{g/L}$ ) en el agua potable de Maracaibo

	THMT	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHBrCl}_2$	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	$\text{CHBr}_3$
A) origen superficial: n = 63					
$\bar{X}$	56,6	39,7	13,7	3,2	ND
Mínimo	26,2	17,4	3,2	ND	ND
Máximo	103,0	70,9	26,5	7,8	ND
Rango	76,8	53,5	23,3	7,8	-
CV	28,1	25,4	43,8	59,3	-
% del total	100,0	70,1	24,2	5,7	-
B) Origen subterráneo: n = 7					
$\bar{X}$	4,2	1,1	1,6	1,5	ND
Mínimo	2,0	0,4	ND	ND	ND
Máximo	6,6	2,3	3,2	2,6	ND
Rango	4,6	1,9	3,2	2,6	-
CV	49,2	54,5	72,5	63,3	-
% del total	100,0	26,2	38,1	35,7	0

ND = no detectable

CV = coeficiente de variación

n = número de muestras

pado con un detector de conductividad electro-lítica y acoplado a un concentrador de purga-atrapamiento Perkin-Elmer LSC-2. Las condiciones de trabajo se muestran en la Tabla 1.

La evaluación de THM finales-48 horas se realizó en muestras de agua potable que se mantuvieron bajo refrigeración a  $4^\circ\text{C}$  por 48 horas: al cabo de ese tiempo se eliminó el  $\text{Cl}_2$  residual de las muestras y se procedió a su análisis.

### Resultados y discusión

En la Tabla 2 se presentan las concentraciones obtenidas para los THM instantáneos presentes en el agua potable de Maracaibo.

En las muestras de origen superficial, la máxima concentración de THM totales instantá-

neos fue de  $103,0 \mu\text{g/L}$ , con una media de  $56,6 \pm 15,9 \mu\text{g/L}$ . El 89% de las muestras analizadas presentaron concentraciones ubicadas en el rango entre 30 y  $80 \mu\text{g/L}$ . El cloroformo fue el principal constituyente de los THM con una media de  $39,7 \mu\text{g/L}$  y representando el 70% de los mismos. Este comportamiento es común para muchas aguas potables de origen superficial [10].

Los niveles encontrados no superan la normativa establecida en E.E.U.U. para agua potable; pero si lo hace para las normas de la Organización Mundial de la Salud, Italia, Alemania y Suecia [11].

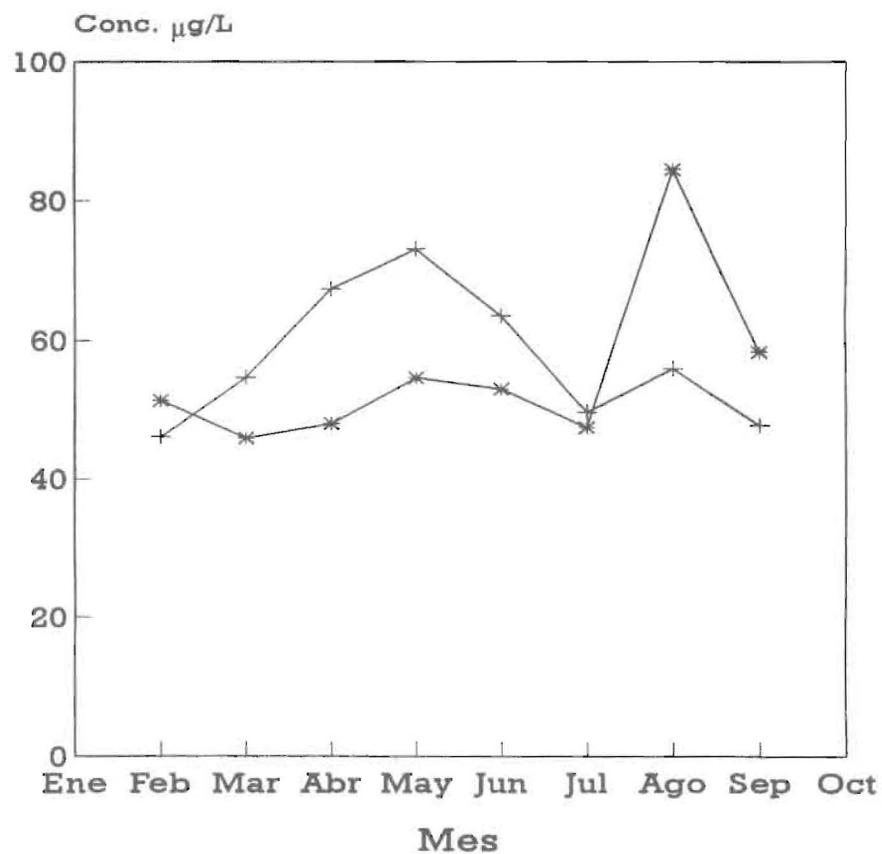
Las concentraciones de los THM instantáneos en el agua potable de origen subterráneo presentaron una media de  $4,2 \pm 2,1 \mu\text{g/L}$ . Esta concentración representa sólo el 7,4% del valor

Tabla 3

Concentraciones medias por mes de  $\text{CHBrC1}_2$  y  $\text{CHBr}_2\text{C1}$  ( $\mu\text{g/L}$ ) en el agua potable de origen superficial de Maracaibo

Mes	n	$[\text{CHBrC1}_2]$	$[\text{CHBr}_2\text{C1}]$
Febrero	8	8,3 <sup>b</sup>	1,7 <sup>b</sup>
Marzo	6	10,1 <sup>ab</sup>	1,7 <sup>b</sup>
Abril	6	13,9 <sup>ab</sup>	3,9 <sup>ab</sup>
Mayo	8	17,8 <sup>a</sup>	5,2 <sup>a</sup>
Junio	16	14,8 <sup>ab</sup>	3,2 <sup>ab</sup>
Julio	6	10,0 <sup>ab</sup>	2,3 <sup>b</sup>
Agosto	7	17,3 <sup>a</sup>	4,1 <sup>ab</sup>
Septiembre	6	15,1 <sup>ab</sup>	3,5 <sup>ab</sup>

Medias con igual letra no son significativamente diferentes ( $P < 0,05$ ).



+ THMT ESTANQUE NORTE \* THMT ESTANQUE SUR

Figura 1. Niveles de THM totales por estanque y mes.

medio encontrado para el agua potable de origen superficial e indica que al parecer existen diferencias significativas en los contenidos de THM de ambos tipos de aguas. Como puede observarse, los niveles de THM señalan diferencias en la composición de aguas de diferente origen. La concentración y tipo de la materia orgánica que reaccionará con el cloro en la etapa de desinfección es uno de los principales parámetros que definen los niveles y clases de productos a obtener. En general las aguas superficiales contienen mayor concentración de precursores orgánicos (sustancias húmicas, fúlvicas, pigmentos naturales, residuos de algas) que las aguas subterráneas, por lo que estas últimas producen menores concentraciones de THM [4,11].

En ninguna de las muestras analizadas tanto de origen superficial como subterráneo fue detectada la presencia de bromoformo ( $<0,54 \mu\text{g/L}$ ).

Se registraron variaciones en las concentraciones medias por mes de los THM bromados presentes en el agua potable de origen superficial. La Tabla 3 presenta los datos obtenidos. El análisis de varianza muestra diferencias significativas ( $P < 0,01$ ) para las concentraciones de  $\text{CHBrCl}_2$  y  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  en los meses del año que son clasificados como de invierno y verano. El cambio en la concentración de estas especies sugieren variaciones temporales en el contenido de bromuro o en las concentraciones y proporciones de grupos funcionales de las sustancias húmicas y otros precursores orgánicos del agua cruda [12].

Se estudió el efecto del mes y el estanque del sistema de distribución, sobre los niveles de los THM en el agua potable de origen superficial. La Figura 1 muestra los datos obtenidos para los THM totales. En la Figura 2 se presentan los resultados para los THM individuales. El estudio estadístico indicó que el estanque de distribución tuvo un efecto significativo ( $P < 0,05$ ) sobre la concentración de los THM totales durante los meses del muestreo. En este caso existe la posibilidad de que la concentración de los precursores pueda cambiar en el sistema de distribución como consecuencia de diferencias en la distancia recorrida por el agua que llega a las partes

Tabla 4

Incremento de THM locales a las 48 horas

	% de Incremento en THMT
$\bar{X}$	42,9
Mínimo	3,8
Máximo	89,0
Rango	85,2
S	28,9

n = 16, T = 4°C

S = desviación estándar

norte y sur de la ciudad; y a la presencia de diversas sustancias orgánicas e inorgánicas que recubren las tuberías del acueducto.

Se realizaron pruebas para la evaluación de los THM finales-48 horas en muestras de agua de origen superficial. Los resultados sobre este estudio son mostrados en la Tabla 4. Todas las muestras evaluadas presentaron un incremento en los niveles de THM totales después de 48 horas de ser recolectadas y mantenidas a 4°C. El 50% de las muestras analizadas presentaron incrementos mayores del 53%. Los cambios observados en el porcentaje de incremento son consecuencia de los diferentes niveles de precursores orgánicos y cloro residual en el agua potable. Según se demostró en este estudio, el enfriamiento del agua potable hasta 4°C no paraliza el proceso de formación de los THM, llegando en algunos casos a incrementos dramáticos de hasta un 89%.

### Conclusiones

1.- El 97,7% del agua potable consumida en la ciudad de Maracaibo contiene un promedio de  $56,6 \mu\text{g/L}$  en THM totales y  $39,7 \mu\text{g/L}$  en  $\text{CHCl}_3$ , esta última cifra supera el límite establecido por la Organización Mundial de la Salud.

2.- El cloroformo fue el principal constituyente de los THM totales presentes en el agua

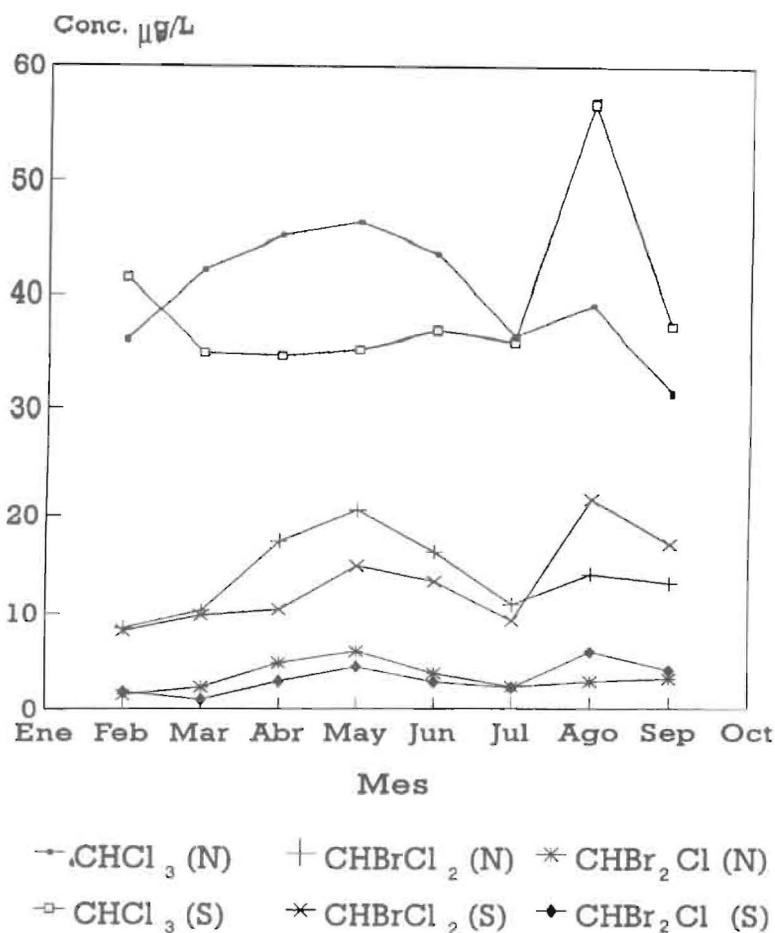


Figura 2. Niveles de THM individuales por estanque y mes (N): estanque norte. (S): estanque sur

potable de origen superficial, representando el 70% de los mismos.

3.- En función de la concentración de THM totales, el agua potable de origen subterráneo de la ciudad de Maracaibo, presenta mejor calidad que la de origen superficial.

4.- No se encontró bromoformo en ninguna de las muestras analizadas.

5.- El estudio sobre los THM finales-48 horas a 4°C demostró que la concentración de estos compuestos organohalogenados puede seguir incrementándose cuando el agua potable es refrigerada.

### Agradecimientos

Nuestro agradecimiento al Prof. D. Esparza por su colaboración en la evaluación estadística de los datos. Esta investigación fue financiada por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (Proyecto # 183-91).

### Referencias Bibliográficas

1. American Water Works Association: Treatment Techniques for Controlling Trihalomethanes in Drinking Water, USA (1982).

2. Rook, J.: Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. *Envir. Sci. & Technol.* 11,5 (1977), 478-482.
3. Hoehn, R.: Algae as sources of trihalomethanes precursors. *J. Am. Wat. Works Assoc.* 72,6 (1980), 394-399.
4. Johnson, J. y Jensen, J.: THM and TOX formation: routes, rates and precursors. *J. Am. Wat. Works Assoc.* 78 (1986), 156-162.
5. Schnoor, J., Nitzschke, J., Lucas, R. y Veenstra, J.: Trihalomethane yields as a function of precursor molecular weight. *Envir. Sci. & Technol.* 13,9 (1979), 1134-1137.
6. Kool, H. y Van Krell, C. Formation and removal of mutagenic activity during drinking water preparation. *Water Res.* 8 (1984), 1011-1014.
7. Munron, N. y Travis, C.: Drinking-water standars. *Envir. Sci. Technol.* 20,8 (1986), 768-770.
8. Environmental protection agency.: Control of organic substances in water and wastewater. USA, (1983).
9. Environmental protection agency: Analysis of Trihalomethanes in Drinking Water. *Federal Register.* 44,231 (1979), 68672-68682.
10. Symons, J.: National organics reconnaissance survey for halogenated organics in drinking water. *J. Am. Wat. Works Assoc.* 67 (1975), 634-640.
11. Contu, A., Bordignon, M., Sarritzu, G., Premazzi, G., Pudda, M. y Schintu, M.: Trihalomethanes in the water supplies of Sardinia, Italy. *Bull. Env. Contam. Tox.* 44 (1990), 805-812.
12. Gómez, M.J., Martí, I. y Donoso, L.: Acid-Base properties of aquatic humic substances isolated from unpolluted tropical black water rivers. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 339 (1991), 664-668.

Recibido el 28 de Mayo de 1993

En forma revisada el 18 de Abril de 1994