



Alcaldía de Medellín
Cuenta con vos

www.medellín.gov.co

EVALUACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN (DBPS) TRIHALOMETANOS (THMS), ÁCIDOS ACÉTICOS HALOGENADOS (HAAS) Y CLOROFENOLES EN AGUAS DE CONSUMO HUMANO Y EN AGUAS DE USO RECREATIVO EN LA CIUDAD DE MEDELLÍN

Realizado por:

UdeA GDCON: Paula Lara, Any Garcés, Valentina Ramírez, Gustavo Peñuela

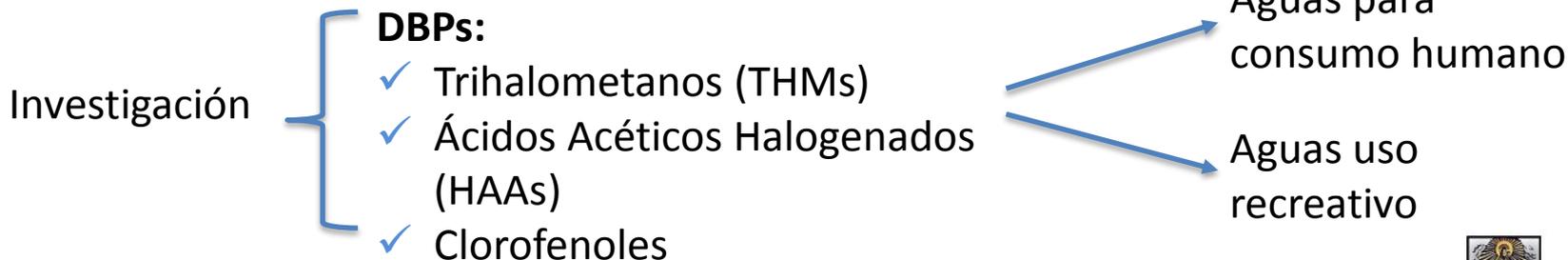
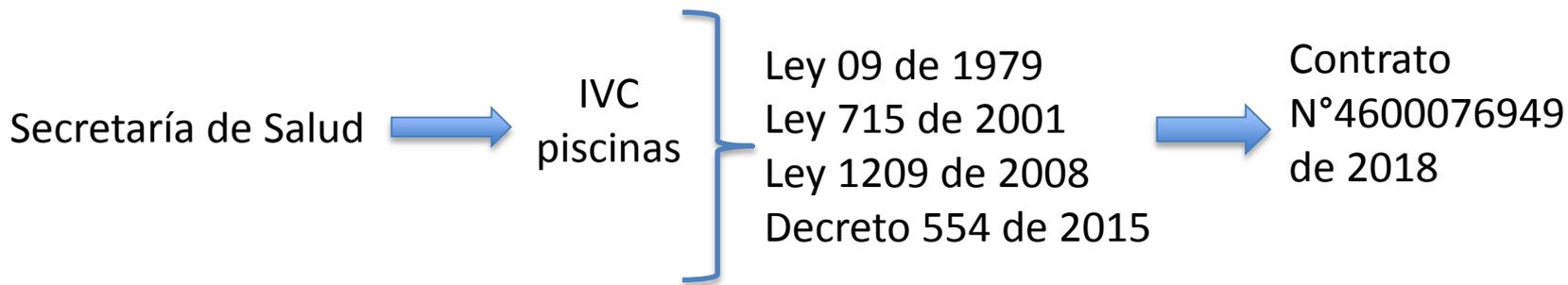
Secretaria de Salud: Fernando Castrillón, Enrique Henao, Francisco Ríos



Alcaldía de Medellín
Cuenta con vos

www.medellin.gov.co

INTRODUCCIÓN



OBJETIVO GENERAL

Evaluar la presencia de los subproductos de desinfección THMs, HAAs y clorofenoles mediante análisis de laboratorio en aguas de consumo humano y uso recreativo de Medellín a partir del uso del cloro como desinfectante.



Alcaldía de Medellín
Cuenta con vos

www.medellin.gov.co

OBJETIVOS ESPECIFICOS

Determinar la concentración de los subproductos THMs, HAAs y clorofenoles usando técnicas sensibles como la cromatografía con detector de microcaptura de electrones.

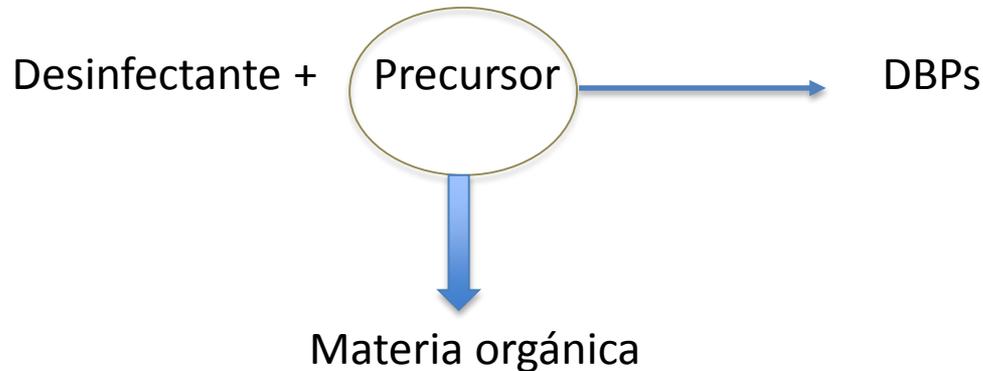
Evaluar el comportamiento de los subproductos de desinfección THMs, HAAs y clorofenoles tanto en épocas de verano como de lluvias en puntos de las redes secundarias de los 31 sistemas de acueducto.

Evaluar el comportamiento de los subproductos de desinfección THMs, HAAs y clorofenoles en época de vacaciones y no vacaciones en las piscinas públicas.

Comparar las concentraciones halladas de DBPs en aguas de consumo humano y en piscinas con la normativa vigente y sus implicaciones a la salud



SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN (DBPs)



- Más comunes: THMs-HAAs
- Otros: Acetonitrilos halogenados (HANs), MX (mutágeno X), Hidrato de cloral, Clorofenoles, halocetonas, cloropicrina, cloruro y bromuro de cianógeno, etc

Factores que afectan su la formación de DBPs:

- ✓ Temperatura
- ✓ pH
- ✓ Tiempo de contacto
- ✓ Compuestos inorgánicos y orgánicos presentes en el agua
- ✓ Tipo de materia orgánica
- ✓ Tipo y dosis del desinfectante

Durante la cloración se ha logrado identificar entre 300 y 600 diferentes tipos de DBPs



Alcaldía de Medellín
Cuenta con vos

www.medellin.gov.cg

PROCESO DE CLORACIÓN

La desinfección es un proceso que mediante un desinfectante busca eliminar los microorganismos presentes en el agua. La desinfección dio inicio en 1884 cuando John Snow asoció la epidemia de la cólera con los microorganismos presentes en el agua de consumo humano. La cloración es el método de desinfección más usado a nivel mundial (Manasfi *et al.*, 2017B).

Ventajas

- *Bajo valor económico*
- *Fácil aplicación debido a su solubilidad*
- *Propiedad de residualidad*
- *Efecto germicida para eliminación de patógenos*
- *Facilidad para establecer su concentración*

Desventajas

- *Elemento altamente tóxico en grandes cantidades*
- *Inestabilidad con alta radiación solar*
- *Ineficiencia contra microorganismos resistentes*
- *Irrita la piel y corroe las paredes de la piscina*
- *Forma **DBPs** potencialmente cancerígenos*

- Agua de consumo: Resolución 2115 de 2007 → 0,3 – 2,0 mgCl₂/L
- Agua de uso recreativo: Resolución 2018060366702 de 2018 → 2-4mg Cl₂/L (IA*)
→ 3-5mg Cl₂/L (ES**)

* Instalaciones Acuáticas ** Estructuras Similares



Alcaldía de Medellín
Cuenta con vos

www.medellin.gov.co

EFFECTOS A LA SALUD DE LOS DBPs



DBPs

Mayor riesgo de:

- ✓ asma
- ✓ cáncer de vejiga
- ✓ cáncer de recto
- ✓ cáncer de estómago
- ✓ cáncer de cerebro
- ✓ cáncer de páncreas
- ✓ cáncer de pulmón e hígado
- ✓ riesgos de abortos espontáneos
- ✓ defectos de nacimiento
- ✓ cáncer de colón

THMs



- ✓ Tumores
- ✓ actividad mutagénica
- ✓ espermatotóxica
- ✓ toxicidad reproductiva

HAAs



- ✓ Tumores
- ✓ espermatotóxica

Clorofenol



- ✓ Potenciales cancerígenos



Alcaldía de Medellín
Cuenta con vos

www.medellin.gov.cg

CLASIFICACIÓN DE LA IARC DE ALGUNOS DBPs

Tabla 1. Clasificación de DBPs por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer IARC

	Productos	Clasificación
THMs	Cloroformo	Posiblemente cancerígeno para humanos (grupo 2B)
	Bromoformo	No clasificable (grupo 3)
HAAs	Ácido dicloroacético	Posiblemente cancerígeno para humanos (grupo 2B)
	Ácido tricloroacético	No clasificable (grupo 3)
Clorofenol	2-Chlorophenol	No clasificable (grupo 3)
	2,4-Dichlorofenol	No clasificable (grupo 3)
	2,4,6-Trichlorofenol	Posiblemente cancerígeno para humanos (grupo 2B)



VIAS DE AFECTACIÓN A LOS HUMANOS POR LOS DBPs

Ingieren al nadar:
Niños 37-50 mL/h
Adultos 17-25 mL/h

Un adulto inhala en promedio 1,25m³ de aire durante 1 hora de actividad física

Ingestión

Inhalación

Se afecta directamente la piel, la membrana mucosa y los ojos.

Contacto
Dérmico

Adsorción
por piel

Agua de piscinas, spas y jacuzzis también pueden atravesar la piel y ser absorbidos por el cuerpo



Alcaldía de Medellín
Cuenta con vos

www.medellin.gov.co

METODOLOGIA



Agua de consumo: 30 muestras puntuales de sistemas de acueducto (A1 a A30) en sus redes de distribución (época de lluvia y verano)



Agua uso recreativo: 45 muestras puntuales en 18 establecimientos (P1 a P18) (época de lluvia, verano, alta y baja influencia de bañistas)

THMs
HAAs
Clorofenoles

Cromatografía de gases con detector de microcaptura de electrones



Alcaldía de Medellín
Cuenta con vos

www.medellin.gov.co

ANALITOS Y LIMITES DE CUANTIFICACIÓN

THMs { **CLOROFORMO***
BROMODICLOROMETANO
DIBROMOCLOROMETANO
BROMOFORMO } → LC= 0,005 mg/L

HAAs { Acido cloroacético (CAA)
Ácido bromoacético (BAA)
Ácido Dicloroacético (DCAA)**
Ácido bromocloroacético (BCAA)
Ácido tricloroacético (TCAA)**
Ácido dibromoacético (DBAA)
Ácido bromodicloroacético (BDCAA) } → LC= 0,005 mg/L

Clorofenol { FENOL
2-METILFENOL
3-METILFENOL
4-METILFENOL
METILFENOL TOTAL
2-CLOROFENOL***
2,4-DIMETILFENOL
4-CLORO3-METILFENOL
2,6-DICLOROFENOL
2,4-DICLOROFENOL***
DICLOROFENOL TOTAL
2,4,6-TRICLOROFENOL***
2,3,6-TRICLOROFENOL
2,3,5-TRICLOROFENOL+2,4,5-TRICLOROFENOL
2,3,4-TRICLOROFENOL+3,4,5-TRICLOROFENOL
TRICLOROFENOL TOTAL
2,3,4,5-TETRACLOROFENOL
2,3,5,6-TETRACLOROFENOL
2,3,4,6-TETRACLOROFENOL
TETRACLOROFENOL TOTAL
PENTACLOROFENOL } → LC= 0,00278
0,01667 mg/L



Alcaldía de Medellín
Cuenta con vos

www.medellin.gov.co

*Rodríguez y Sérodes, 2005

**OMS, 2000

***OMS, 2003

VALORES DE REFERENCIA

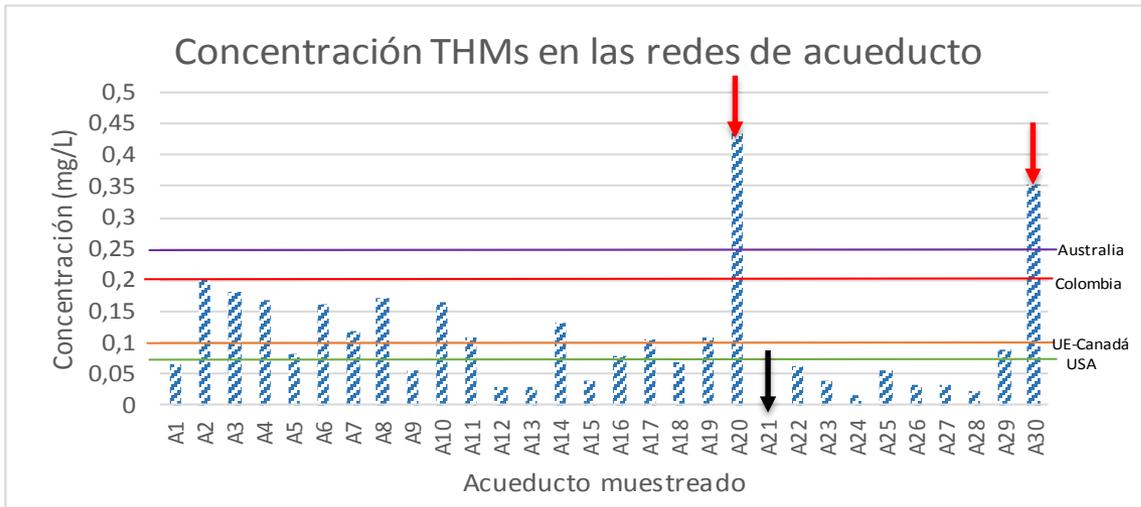
Tabla 2. Comparación valores admisibles de THMs, HAAs y Clorofenoles en agua de consumo

DBPs (mg/L)	OMS (GUIA WHO, 2006)	UE (S.I. 122/2014)	USA (EPA, 2009)	CANADÁ (GUIA, 2017)	COLOMBIA (Res. 2115/2007)	AUSTRALIA (GUIA NHMRC, 2011)
Total THMs	-	0,1	0,08	0,1	0,2	0,25
Cloroformo	0,3	-	0,07	-	-	-
Bromodichlorometano	0,06	-	0	-	-	-
Bromoformo	0,1	-	0	-	-	-
Dibromoclorometano	0,1	-	0,06	-	-	-
Total HAAs	-	-	0,06	0,08	-	-
Ácido monocloroacético	0,02	-	0,07	-	-	0,15
Ácido Dicloroacético	0,05	-	0	-	-	0,1
Ácido tricloroacético	0,2	-	0,02	-	-	0,1
Pentaclorofenol	0,009	-	0,001	0,06	-	-
2-clorofenol	-	-	-	-	-	0,3
2,4 Diclorofenol	-	-	-	0,9	-	0,2
2,4,6-Triclorofenol	0,2	-	-	0,005	-	0,02
2,3,4,6-Tetraclorofenol	-	-	-	0,1	-	-

Para aguas de uso recreativo solo se encontró la norma alemana DIN 19643-1 2012 de THMs con 0,02 mg/L



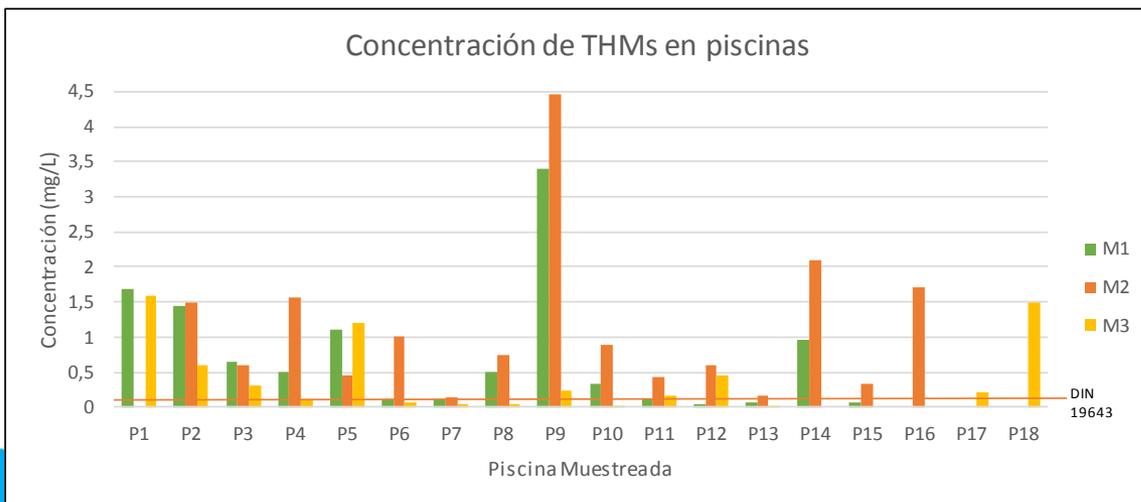
RESULTADO THMs



A20 (0,436mg/L) - A30 (0,352mg/L)

A21: Por debajo del límite de cuantificación

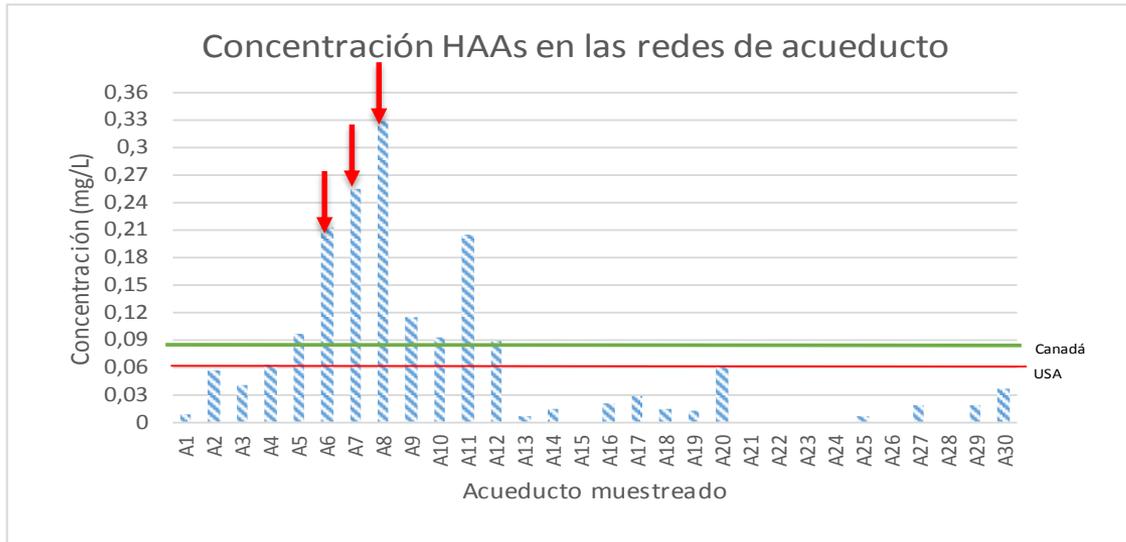
- ✓ Incumple 10% (3 muestras) Colombiana
- ✓ Incumple 50% (15 muestras) USA



En general, las concentraciones fueron superiores a 0,02 mg/L valor establecido en el “Código de modelo de aguas para uso recreativo (Mahc code 2018)”
Incumple 87% (39 muestras)

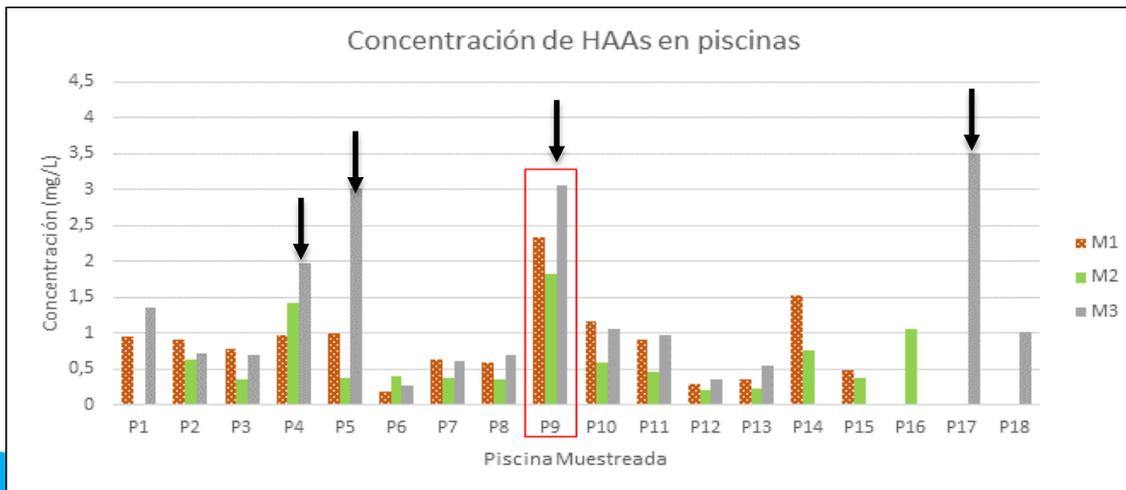
En ambas aguas el analito mayoritario fue el **Cloroformo** con porcentajes de 96% para consumo y 99% para uso recreativo.

RESULTADO HAAs



A8 (0,328mg/L), A7 (0,254mg/L) y A6 (0,213mg/L)

- ✓ Incumple el 33% (10 muestras) USA
- ✓ Incumple el 27% (8 muestras) Guía Canada



P4 (1,984mg/L), P5 (3,023mg/L), P9 (3,065mg/L) y P17 (3,512mg/L)

El analito mayoritario en aguas de consumo fue **Ácido Tricloroacético** (TCAA) (81%) y en aguas de uso recreativo fueron **Ácido Dicloroacético** (DCAA) (50%) y TCAA (45%).



RESULTADO CLOROFENOLES

Tanto en piscinas como en acueductos se presentan concentraciones de clorofenoles por debajo del límite de cuantificación (0,00833 mg/L*)

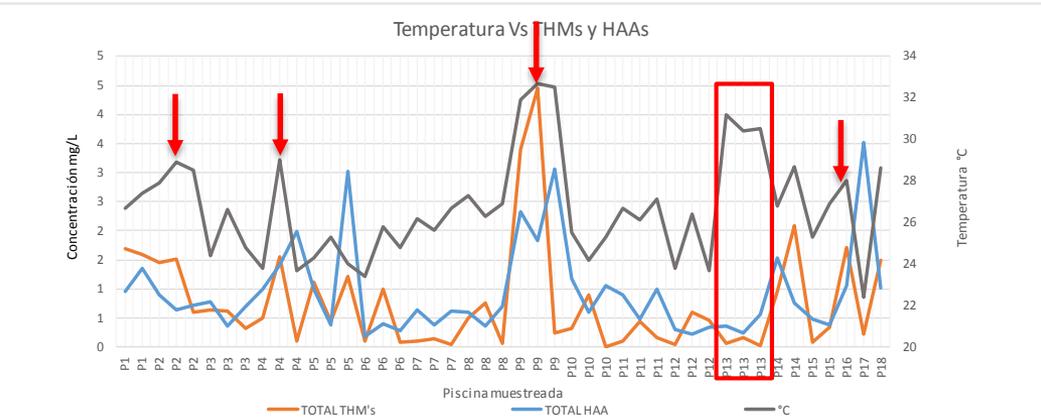
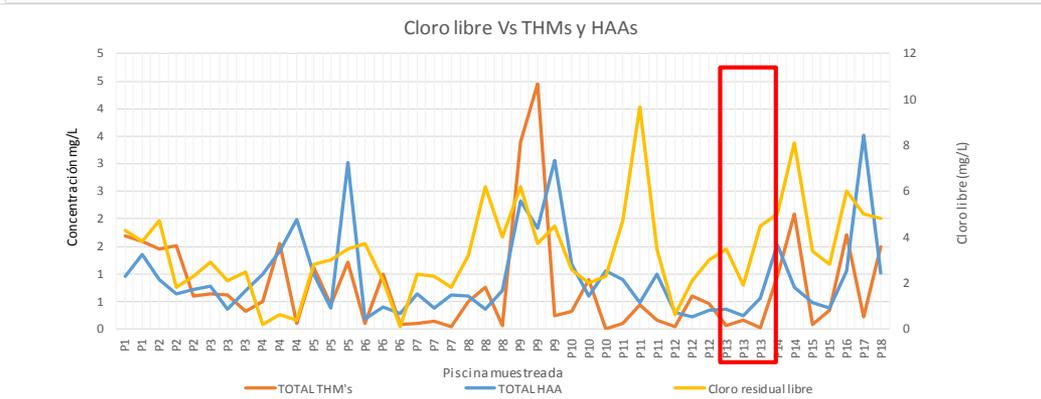
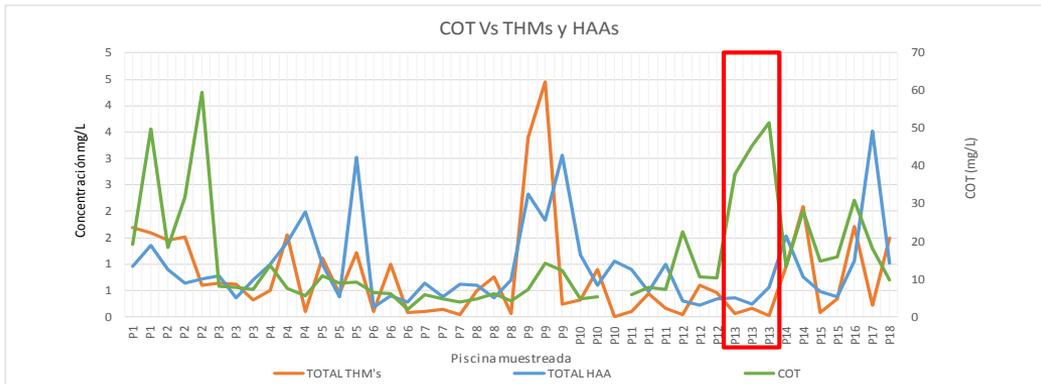


Alcaldía de Medellín
Cuenta con vos

www.medellin.gov.co

*Con diferentes límites de cuantificación los 21 analitos evaluados

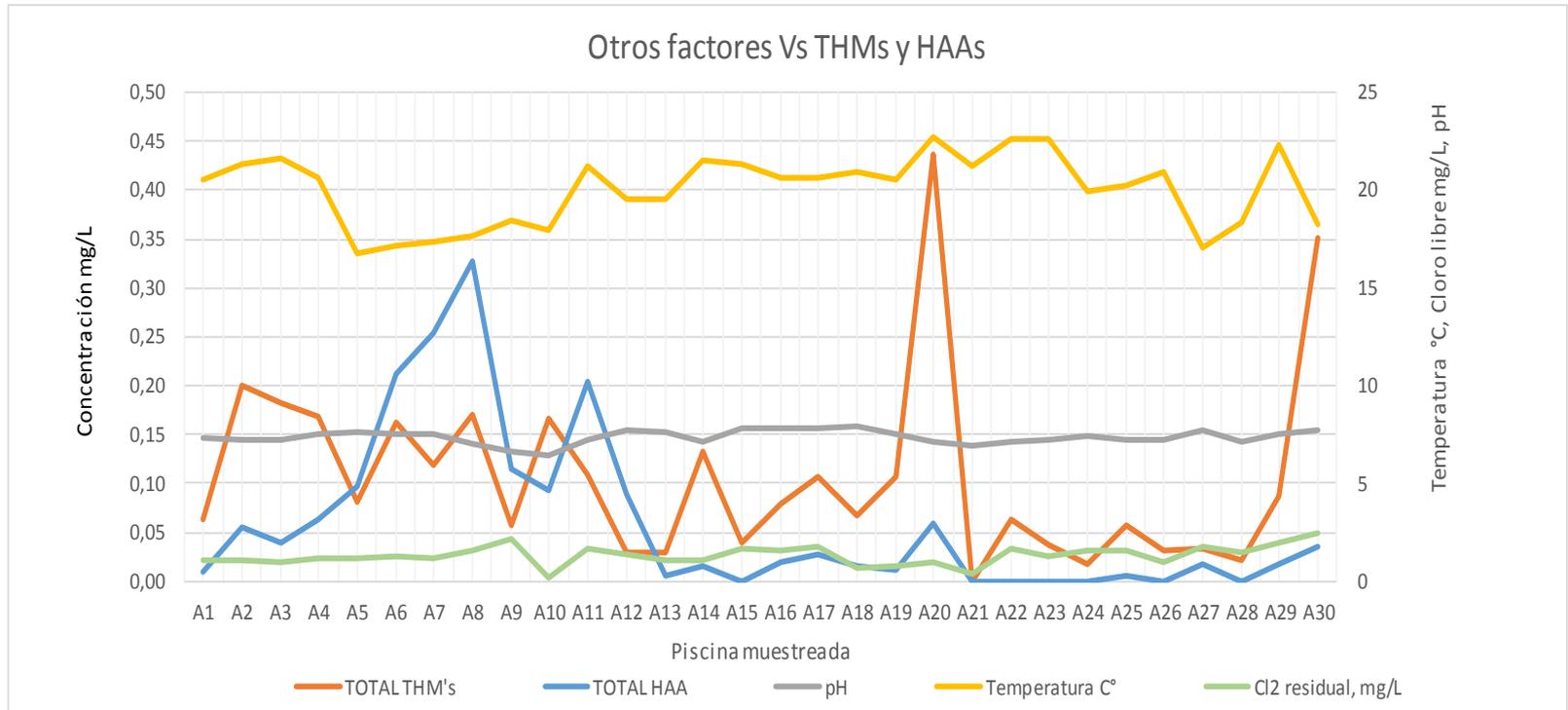
OTROS FACTORES



En cuanto a las variables que pueden influenciar la formación de los DBPs como el COT, pH, temperatura y Cloro libre, se encontró que en aguas de uso recreativo no hay una relación significativa con el COT y pH, pero si se presenta un aumento en la concentración de THMs y HAAs con el aumento del Cloro libre vs COT y temperaturas altas en tratamientos convencionales



OTROS FACTORES



En aguas de consumo humano las variables pH, Cloro libre y temperatura no mostraron relación directa con la concentración de THMs y HAAs.



CONCLUSIONES AGUA DE USO RECREATIVO

- ✓ En aguas de uso recreativo y comparando con la normativa Alemana (DIN 19643-1 2012) para el grupo de THMs el 87% de las 45 muestras analizadas excedió el límite establecido.
- ✓ El agua utilizada para llenado, reposición y recambio en piscinas de Medellín proviene de los sistemas de acueducto, por tanto, la concentración inicial de DBPs será diferente de cero.
- ✓ La piscina P13 con sistema de desinfección de electrolisis salina, aunque presentó temperatura, COT y Cloro libre en niveles altos dio concentraciones más bajas de THMs y HAAs que en las piscinas con tratamiento convencional. Se considera necesario continuar estudiando este tipo de sistemas para verificar su eficacia en la formación de los DBPs ya que la calidad de la sal utilizada influye en la formación de DBPs.
- ✓ La normativa colombiana no regula para aguas de uso recreativo los THMs y HAAs y si se encuentran en normativas internacionales.



CONCLUSIONES AGUA DE USO RECREATIVO

- ✓ La presencia de THMs y HAAs en aguas de uso recreativo es consecuencia directa de deficientes prácticas higiénico-sanitarias por parte de los usuarios de las piscinas como ingresar sin ducharse previamente, no usar el Lavapiés ni gorro de baño y orinar en la piscina, entre otras. Por tanto, se requiere un mayor compromiso del administrador, operador y usuarios de las piscinas para que se tenga un uso responsable de las mismas.
- ✓ La presencia y concentración de los THMs y HAAs en aguas para uso recreativo, según este estudio, son independientes de la época del año en que se analicen. Esto puede deberse a la acumulación de algunos DBPs en las aguas de piscinas.
- ✓ En algunas muestras de aguas de uso recreativo las concentraciones de THMs y HAAs fueron bajas (P7), respecto al grupo de estudio, aunque en dichas piscinas se presentará condiciones favorables para su formación como presencia de COT y Cloro libre. Esto puede deberse al tiempo de contacto, tipo de desinfectante y uso de la misma.



CONCLUSIONES AGUA DE CONSUMO HUMANO

- ✓ En aguas de consumo humano y con la normativa Colombiana (Res. 2115/2007) para el grupo de THMs el 10% de las 30 muestras analizadas excedió el límite establecido.
- ✓ En aguas de consumo humano y con la normativa americana (EPA, 2009) para el grupo de HAAs el 33% de las 30 muestras analizadas excedió el límite establecido.
- ✓ La mayor influencia en la formación de THMs y HAAs en aguas de consumo humano está dada por el tiempo del contacto del desinfectante con la materia orgánica, por esto, es necesario realizar muestras en diferentes puntos de la red de distribución, incluyendo la salida de la planta, con el fin de identificar la generación de los compuestos.



Alcaldía de Medellín
Cuenta con vos

www.medellin.gov.co

CONCLUSIONES AGUA DE CONSUMO HUMANO

- ✓ La normativa colombiana no incluye regulación en aguas de consumo para los HAAs y si se encuentran en normativas internacionales.
- ✓ Las concentraciones de THMs y HAAs en aguas para consumo humano son significativamente menores a las aguas de uso recreativo porque hay menor precursores de materia orgánica.



CONCLUSIONES GENERALES

- ✓ El cloroformo es el analito de THMs que se encuentra en mayor concentración tanto en aguas de consumo como de uso recreativo de Medellín.
- ✓ Durante el desarrollo de esta investigación no se encontró bibliografía o estudios en Colombia relacionados con presencia de DBPs, sus medios de remoción, la prevención para la formación e impactos a la salud al usuario, tanto en aguas de uso recreativo como de consumo humano.
- ✓ En los resultados de laboratorio se observaron concentraciones variables de THMs y HAAs, algunos por encima de los valores máximos admisibles por normas nacionales e internacionales. Por tanto, se considera necesario incluir en la vigilancia este tipo de parámetros, tanto en aguas de consumo como de uso recreativo, por los altos riesgos a la salud.



CONCLUSIONES GENERALES

- ✓ Debido a los diferentes sistemas de tratamiento del agua, su uso y condiciones ambientales, se hace necesario continuar el estudio de DBPs y ampliar a otros que permitan un mejor entendimiento de su comportamiento en el agua de uso recreativo y de consumo humano.
- ✓ El análisis de los DBPs como los THMs y HAAs deben correlacionarse con los precursores como el pH, Cloro libre, COT y temperatura ya que pueden influir en la concentración final de los mismos.
- ✓ En las revisiones bibliográficas se encontró que el grupo de Clorofenoles son minoría frente al total de DBPs y esto se corroboró en este estudio, al obtener concentraciones por debajo del límite de cuantificación del método. Por tanto, se recomienda excluir éste grupo de los análisis futuros.



CONCLUSIONES GENERALES

- ✓ En estudios futuros se debe incluir: el análisis de organohalógenos totales (AOX) que representan el total de los precursores DBPs. Igualmente, Cloraminas y los Haloacetonitrilos (HANs) derivados directos del tratamiento con cloro. Éste último con especial importancia para aguas de uso recreativo, ya que los HANs se forman con la presencia de nitrógeno en el agua.
- ✓ Según los estudios realizados por la OMS, los DBPs en aguas de uso recreativo generan más riesgo a los usuarios, que en agua de consumo humano, debido a que la exposición se da por varios medios: ingestión, inhalación, contacto dérmico y absorción a través de la piel.



BIBLIOGRAFIA

- Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail (ANSES), 2012. Évaluation des risques sanitaires liés aux piscines. Recuperado de: <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2007sa0409Ra.pdf>
- Carter, R. A., & Joll, C. A. (2017). Occurrence and formation of disinfection by-products in the swimming pool environment: A critical review. *Journal of Environmental Sciences*, 58, 19-50.
- Chowdhury, Z. K., & Amy, G. L. (1999). Modeling disinfection byproduct formation. *Formation and control of disinfection by-products in drinking water*, 53-64
- Chowdhury, S., Alhooshani, K., & Karanfil, T. (2014). Disinfection byproducts in swimming pool: occurrences, implications and future needs. *Water research*, 53, 68-109.
- Epa, U. S. (2011). The Environmental Protection Agency Water Treatment Manual: Disinfection. Recuperado de: https://www.epa.ie/pubs/advice/drinkingwater/Disinfection2_web.pdf
- Epa, U. S. (2009). National primary drinking water regulations (NPDWR). EPA 816-F-09-004. Recuperado de: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#six>.
- European Union (Drinking Water) Regulations 2014. Statutory instruments No. 122/2014. Dublin. Recuperado de: <http://www.irishstatutebook.ie/eli/2014/si/122/made/en/print>
- Federal-Provincial Territorial Committee on Drinking Water (Canada). (2017). *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality—Summary Table*. Health Canada. Recuperado de: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/guidelines-canadian-drinking-water-quality-summary-table.html>
- Font-Ribera, L., Esplugues, A., Ballester, F., Martínez-Argüelles, B., Tardón, A., Freire, C., Fernández, M., 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. *Gaceta Sanitaria*, 24, 483-486.
- Gopal, K., Tripathy, S. S., Bersillon, J. L., & Dubey, S. P. (2007). Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. *Journal of hazardous materials*, 140(1-2), 1-6.
- Hebert, A., Forestier, D., Lenes, D., Benanou, D., Jacob, S., Arfi, C., Lambomez, L. & Levi, Y. (2010). Innovative method for prioritizing emerging disinfection by-products (DBPs) in drinking water on the basis of their potential impact on public health. *Water research*, 44(10), 3147-3165
- Kanan, A. (2010). Occurrence and formation of disinfection by-products in indoor swimming pools water
- Kanan, A., & Karanfil, T. (2011). Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: the contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids. *Water Research*, 45(2), 926-932.
- Kerwick, M. I., Reddy, S. M., Chamberlain, A. H. L., & Holt, D. M. (2005). Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection?. *Electrochimica Acta*, 50(25-26), 5270-5277
- Lee, J., Jun, M. J., Lee, M. H., Lee, M. H., Eom, S. W., & Zoh, K. D. (2010). Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods. *International journal of hygiene and environmental health*, 213(6), 465-474.
- Manasfi, T., Temime-Roussel, B., Coulomb, B., Vassalo, L., & Boudenne, J. L. (2017). Occurrence of brominated disinfection byproducts in the air and water of chlorinated seawater swimming pools. *International journal of hygiene and environmental health*, 220(3), 583-590.
- Manasfi, T., Coulomb, B., & Boudenne, J. L. (2017/B). Occurrence, origin, and toxicity of disinfection byproducts in chlorinated swimming pools: An overview. *International journal of hygiene and environmental health*, 220(3), 591-603.
- Annex to the Model Aquatic Health Code (MAHC). Centers for Disease Control and Prevention (CDC), 3rd Edition of the Model Aquatic Health Code (2018). Recuperado de: <https://www.cdc.gov/mahc/pdf/2018-MAHC-Annex-Clean-508.pdf>.
- NHMRC, N. (2011). Australian drinking water guidelines paper 6 national water quality management strategy. *National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, Canberra*, 7-5. Recuperado de: http://www.iwa-network.org/filemanager-uploads/WQ_Compedium/Database/Selected_guidelines/003.pdf.
- World Health Organization WHO (2011) Guidelines for drinking- water quality, 4th edn. World Health Organisation, Geneva, pp 1–541
- Rodríguez, M. J., & Sérodes, J. (2005). Laboratory-scale chlorination to estimate the levels of halogenated DBPs in full-scale distribution systems. *Environmental monitoring and assessment*, 110(1-3), 323-340.



AGRADECIMIENTOS

- ✓ A la Alcaldía de Medellín por los recursos empleados para la ejecución de la investigación
- ✓ Al grupo Diagnóstico y Control de la Contaminación de la Universidad de Antioquia por la ejecución de los ensayos
- ✓ A la profesora de la Universidad de Antioquia Ainhoa Rubio Clemente por las asesorías y acompañamiento



GRACIAS!



Alcaldía de Medellín
Cuenta con vos

www.medellin.gov.co