



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIRIQUÍ  
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS CON ÉNFASIS  
EN INOCUIDAD ALIMENTARIA

Determinación de Trihalometanos (THMs) como subproductos de la cloración del agua potable distribuida en la ciudad de David mediante micro-extracción en fase sólida en modo Headspace (HS-SPME) con Detector de Captura Electrónica.

TRABAJO DE GRADUACIÓN PARA OPTAR  
POR EL TÍTULO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS CON ÉNFASIS  
EN INOCUIDAD ALIMENTARIA

PRESENTADO POR  
IRMA DAYANA SALDAÑA GONZÁLEZ

Asesor: M.Sc. Víctor Jiménez

## AGRADECIMIENTO

Deseo agradecer al Centro de Cromatografía y Espectrometría de Masas (CROM-MASS), adscrito a la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Industrial de Santander, unidad académica y de extensión que forma parte del Centro de Investigación en Biomoléculas (CIBIMOL-UIS) y del Centro de Investigación de Excelencia CENIVAM dirigida por la Doctora ELENA STASHENKO, catedrática de la Universidad Industrial de Santander, directora e investigadora del Centro de Cromatografía y Espectrometría de Masas (CROM-MASS) del Centro de Investigación de Biomoléculas.

A la Vicerrectoría de Investigación y Postgrado (VIP) de la Universidad Autónoma de Chiriquí por la oportunidad que me brindaron con un apoyo económico para la pasantía en Colombia.

Al profesor Víctor Jiménez Asesor de este proyecto de investigación por toda su guía, apoyo y conocimientos que lograron despertar mi motivación por un tema de tanta relevancia para la salud panameña.

A los profesores Dalys Rovira y Heriberto Franco por toda su disposición y tiempo dado para la culminación en este proyecto.

De manera muy especial, a la Dra. Ariadna Batista, porque sin duda alguna ha sido el motor y empuje de cada uno de los integrantes de esta maestría, y que no solo con conocimientos y experiencias nos ha llevado a la meta sino con cariño y tolerancia para cada uno de nosotros.

A mis compañeros de la maestría que fueron parte de mi pequeña familia de lucha, cariño y apoyo entre nosotros para no decaer en momentos de debilidad.

Gracias a mis Hijos Hugo Alvin y Pablo Jesús, que son mi motivación y fuerzas para ser su ejemplo a seguir. A mis Padres, Denis y Pablo (que desde el cielo me cuidas), que son ejemplos de lucha y amor por nosotros.

Pero sobre todo agradezco a Jehová Dios, quien me dirige y a quien llevo a mi lado como guía y soporte en este caminar y que me ayudo a ser fuerte para culminar esta meta en mis momentos de flaqueza y enfermedad.

||||| Muchas Gracias por todo su apoyo!!!!!!!

## ÍNDICE GENERAL

|   |           |
|---|-----------|
| HOJA DE APROBACIÓN DEL TRIBUNAL EVALUADOR.....                                | ii        |
| AGRADECIMIENTO.....   | iii       |
| ÍNDICE DE TABLAS .....  | viii      |
| ÍNDICE DE FIGURAS.....  | ix        |
| RESUMÉN.....  | x         |
| <b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1. Antecedentes.....  | 3         |
| 1.2. Situación Actual del Problema.....                                       | 7         |
| 1.2.1. Planteamiento del Problema.....  | 7         |
| 1.3. Hipótesis .....  | 8         |
| 1.4. Objetivos.....   | 8         |
| 1.4.1. Objetivo General.....  | 8         |
| 1.4.2. Objetivos específicos.....   | 8         |
| 1.5. Justificación.....   | 9         |
| 1.6. Delimitación, Alcance o Cobertura.....                                   | 10        |
| 1.7. Restricciones y/o Limitaciones.....                                      | 10        |
| <b>2. MARCO TEÓRICO.....</b>  | <b>12</b> |
| 2.1. Desinfección con cloro.....  | 12        |
| 2.2. Subproductos de desinfección.....  | 15        |
| 2.3. Carcinogenicidad y Toxicidad de los THMs.....                            | 20        |
| 2.4. Formación de los THMs.....   | 22        |
| 2.4.1. Factores que influyen en la formación y Concentración de los THMs..... | 22        |
| 2.5. Técnicas para la determinación de THMs.....                              | 24        |
| 2.5.1. Espacio de Cabeza (HS).....  | 24        |
| 2.5.2. Extracción Líquida-Líquida.....  | 24        |
| 2.5.3. Inyección acuosa directa (DAI).....                                    | 25        |
| 2.5.4. Purga y Trampa.....  | 25        |

|  |    |
|--|----|
| 2.5.5. Extracción en fase sólida (SPME).....   | 26 |
| 2.6. Principio de la técnica SPME.....   | 26 |
| 2.7. Interferencias.....   | 27 |
| 2.8. La técnica de SPME.....   | 28 |
| 3. MARCO METODOLÓGICO.....   | 31 |
| 3.1. Tipo de Investigación.....  | 31 |
| 3.1.1. Definición.....   | 31 |
| 3.2. Fuentes de información.....   | 31 |
| 3.3. Población.....  | 31 |
| 3.4. Muestra.....  | 33 |
| 3.4.1. Manejo de la muestra.....   | 33 |
| 3.4.2. Optimización de los parámetros de muestreo con SPME                                   | 35 |
| 3.4.3. Tipo de muestreo.....   | 36 |
| 3.4.4. Selección de los elementos muestrales.....  | 37 |
| 3.5. Métodos e Instrumentos de Investigación.....  | 39 |
| 3.5.1. Trabajo o análisis experimental.....  | 39 |
| 3.5.1.1. Materiales y Equipo.....  | 39 |
| 3.5.1.2. Procedimiento.....  | 41 |
| 3.6. Tratamiento de la Información.....  | 46 |
| 4. ANÁLISIS E INETRPRETACIÓN DE RESULTADOS.....  | 47 |
| 4.1. Identificación de THMs por el (GC/ECD) .....  | 47 |
| 4.2. Concentraciones calculadas de los THMs en muestras de aguas para<br>consumo humano..... | 47 |
| 4.3. Análisis estadístico de los valores obtenidos.....                                      | 55 |
| 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES  |    |
| 5.1. Conclusiones.....   | 65 |
| 5.2. Recomendaciones y Futuras líneas de Investigación.....                                  | 67 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA Y ANEXOS   |    |
| 6.1. Referencias Bibliográficas.....   | 69 |
| 6.2. Anexos  |    |

|  |    |
|--|----|
| 6.2.1. Anexo 1. Condiciones cromatográficas empleadas para el análisis de Trihalometanos .....   | 78 |
| 6.2.2. Anexo 2. Curva de Calibración de los Patrones de Trihalometanos .....   | 79 |
| 6.2.3. Anexo 3. Clave de las muestras de agua potable y sus características .....  | 81 |
| 6.2.4. Anexo 4. Cromatogramas para la determinación de Trihalometanos en muestras reales de agua potable de la ciudad de David .....           | 82 |
| 6.2.5. Anexo 5. Valores Máximos Permitidos para el agua potable por la norma del Ministerio de salud en Panamá .....                           | 85 |
| 6.2.6. Anexo 6. Valores Máximos permitidos para características Químicas Orgánicas en el agua potable .....                                    | 85 |
| 6.2.7. Matriz con los valores de los parámetros y media de las concentraciones de los trihalometanos en los diferentes puntos de muestreo..... | 86 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1: Propiedades Físicas y Químicas de los Trihalometanos.....   | 5  |
| Tabla 2: Condiciones estandarizadas en el extracción de THMs.....  | 36 |
| Tabla 3: Descripción general del área de estudio.....  | 38 |
| Tabla 4: Valores de concentración y volúmenes necesarios para la preparación de las disoluciones de calibración.....                         | 42 |
| Tabla 5: Tiempos de retención de los patrones para la curva de calibración de los trihalometanos.....  | 43 |
| Tabla 6: Concentración calculada ( $\mu\text{g/L}$ ) de las muestras de agua potable .....   | 49 |
| Tabla 7: Prueba de regresión lineal múltiple de parámetros fisicoquímicos con los trihalometanos totales en muestras de agua de consumo..... | 55 |
| Tabla 8. Estadística de los niveles de trihalometanos en las muestras de aguas de consumo .....  | 58 |
| Tabla 9. Prueba de análisis de varianzas de la relación trihalometanos en muestra de agua de consumo por punto de muestreos.....             | 62 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Planta de tratamiento de agua Potable.....  | 12 |
| Figura 2: Distribución del ácido hipocloroso y del ión hipoclorito en agua a diferentes valores de pH.....  | 13 |
| Figura 3: Gráfica de Cloro residual en planta de tratamiento.....   | 14 |
| Figura 4: Detalle del montaje para la fibra SPME.....   | 28 |
| Figura 5: Procesos de adsorción de los analitos del vial de la muestra y de inyección seguida por la desorción de la fibra SPME en el puerto de inyección del GC.....   | 29 |
| Figura 6: Mapa de puntos de muestreo en la Red de Distribución.....   | 33 |
| Figura 7: Toma de la muestra de agua cruda (Río David), en el Flor de Dolega.....   | 37 |
| Figura 8: Curva de calibración mixta de los trihalometanos en estudio.....  | 44 |
| Figura 9: Montaje de un SPME.....   | 45 |
| Figura 10: Desorción de analitos en la columna del Cromatógrafo de gases (GC/ECD).....  | 46 |
| Figura 11: Cromatograma de muestra de agua en el punto #1 .....   | 48 |
| Figura 12: Cromatograma de la muestra de agua en el Punto #4.....   | 48 |
| Figura 13: Cromatograma de la muestra de agua en el Punto #7.....   | 48 |
| Figura 14: Concentración de cloroformo en ( $\mu\text{g/L}$ ) en los diferentes puntos de muestreo.....   | 50 |
| Figura 15: Concentración de Bromodiclorometano en ( $\mu\text{g/L}$ ) en los diferentes puntos de muestreo.....   | 51 |
| Figura 16: Concentración de Clorodibromometano en ( $\mu\text{g/L}$ ) en los diferentes puntos de muestreo.....   | 52 |
| Figura 17: Concentración de Bromoformo en ( $\mu\text{g/L}$ ) en los diferentes puntos de muestreo.....   | 53 |
| Figura 18: Trihalometanos totales versus cloro residual.....  | 57 |
| Figura 19: Producción de Trihalometanos totales.....  | 59 |
| Figura 20: Comparación de los valores Teóricos de THMs máximos permitidos por la OMS y los valores encontrados en las aguas de consumo en la red de distribución de la planta potabilizadora de Algarrobos, David-Chiriquí, 2017..... | 60 |

## RESUMÉN

La desinfección del agua para consumo humano da lugar a la formación de subproductos altamente dañinos para la salud, llamados Trihalometanos (THMs). En este primer estudio exploratorio se determinó la presencia y concentración de los trihalometanos en el agua de consumo que es suministrada por la planta potabilizadora de Algarrobos, David Chiriquí.

Se recolectaron las muestras de agua en 9 puntos estratégicos de la red de distribución. Las muestras fueron analizadas por duplicado empleando la técnica de micro extracción en fase sólida (HS-SPME). La extracción de los trihalometanos de interés (cloroformo, bromodiclorometano, dibromoclorometano y bromoformo) en las muestras de agua se realizó utilizando una fibra de sílica de 1 cm de longitud cubierta con Polidimentilsiloxano/divinilbenceno (PDMS/DVB) de 65  $\mu\text{m}$  de espesor. La determinación de los trihalometanos en las muestras de agua se realizó con un cromatógrafo de gas equipado con una columna capilar DB-624 (30m x 0,32 mm x 1,8  $\mu\text{m}$ ) acoplada a un detector de micro captura de electrones ( $\mu\text{-ECD}$ ) de alta temperatura,  $\text{Ni}^{53}$

El rango de concentración de trihalometanos totales se situó entre 0,01 y 4,15  $\mu\text{g/L}$ , siendo el cloroformo el compuesto predominante con un 52,1 %, bromodiclorometano con un 18,6 %, el clorodibromometano en un 16,4 % y finalmente el bromoformo con un 12,9 %. La concentración media de trihalometanos en aguas de origen superficial fue de 2,35  $\mu\text{g/L}$ . Los valores de trihalometanos encontrados son muy inferiores a la concentración máxima admisible (80  $\mu\text{g/L}$ ) establecida por la EPA para estos compuestos.

Los resultados obtenidos indican que en los puntos de estudio en que se tomaron dichas muestras de agua, los trihalometanos no representan un riesgo con efectos adversos para la salud por la presencia de trihalometanos en agua para consumo humano.

**Palabras Claves:** Agua potable, Cloración, Subproductos de desinfección, Trihalometanos.

## INTRODUCCIÓN

El agua para consumo humano debe cumplir con los mínimos higiénicos que garanticen su uso sin riesgo sanitario. El agua por definición debe ser incoloro, inodora e insípida. Generalmente el agua cruda en los nacimientos de los ríos es segura, pero a medida que va descendiendo en el cauce del río se encuentra con restos de materia orgánica animal y vegetal, así como excrementos y animales en descomposición; por lo que se necesita desinfectarla para así evitar enfermedades en la población.

Cada año miles de personas padecen enfermedades evitables propagadas por la contaminación de las aguas y del medio ambiente. La ONU proyecta que para el año 2025, más de dos tercios de la población global vivirá en países con serios problemas de carencia de suministros de agua limpia. Los aumentos de población, y sus impactos relacionados, continúan ejerciendo una gran presión sobre los recursos de agua alrededor del mundo.

La utilización del cloro para la desinfección del agua de consumo humano es una práctica aceptada en todo el mundo para el control de enfermedades diarreicas, como el cólera.

El desafío que se enfrenta con la cloración es el de lograr los máximos beneficios del uso del cloro como excelente desinfectante, con un mínimo de impacto ambiental y toxicidad de sus subproductos. No hay razón para discutir la necesidad de la desinfección del agua para bebida; el problema está en evaluar y comparar el riesgo de su toxicidad y potencia cancerígena de los subproductos de la cloración, frente al beneficio que se obtiene en el control de las enfermedades transmitidas por el agua contaminada.

El cloro y los compuestos que contienen cloro son oxidantes muy potentes y pueden reaccionar con una variedad de materiales orgánicos e inorgánicos en el agua antes de que se obtenga suficiente desinfección. Al ser una sustancia tan activa, un exceso de cloro puede reaccionar con distintos compuestos orgánicos, por lo que aumenta el riesgo de que se produzcan trihalometanos (THMs), que son compuestos carcinógenos para el ser humano. Los THMs se encuentran en el agua potable como resultado de la

interacción del cloro con materia orgánica natural que se encuentra en el agua. Estos estarán presentes mientras el agua contenga cloro o hipoclorito, además de los precursores orgánicos.

Los THMs más predominantes son el clorofomo y el bromodicloroetano; con frecuencia también se encuentran el dibromoclorometano y el bromoformo. La concentración de THMs depende de la presencia de precursores (compuestos activos que pueden reaccionar con el cloro), así como de la dosis de cloro, tiempo de contacto, temperatura del agua y pH. En estudios efectuados en animales, se ha descubierto que el cloroformo en altas dosis es cancerígeno y que los otros THMs son mutagénicos.

La cloración ha permitido controlar graves riesgos a corto plazo para la salud de la población, especialmente para áreas donde el agua es un bien escaso y las aguas superficiales sufren una fuerte contaminación por residuos orgánicos. Ahora se plantea la necesidad de abordar los problemas a largo plazo derivados de esta situación.

## CAPITULO 1. ASPECTOS GENERALES

### 1.1 ANTECEDENTES

Los suministros de agua potable requieren alguna forma de desinfección para prevenir la transmisión de enfermedades causadas por bacterias, virus y protozoarios, y efectos adversos debidos a la presencia de agentes químicos contaminantes.

Mughal, (1992) nos dice que "Entre los desinfectantes utilizados se encuentran el cloro, las cloraminas, el ozono o el dióxido de cloro. La mayoría de las aguas en las plantas potabilizadoras del país son desinfectadas con cloro. La desinfección del agua con cloro como técnica estándar de tratamiento es considerado uno de los mayores avances en salud pública de este siglo" (p.287).

Para la desinfección del agua con cloro, se emplean tres formas: cloro líquido o gas, hipoclorito de calcio e hipoclorito de sodio. Boorman, (1997) afirma que "el cloro además de producir una acción desinfectante residual genera sub-productos de desinfección (SPD) al entrar en reacción con la materia orgánica natural presente en el agua, siendo los más abundantes los trihalometanos (THM) y los ácidos haloacéticos (HAA)" (p.107).

En la actualidad se pueden encontrar una amplia variedad de contaminantes en agua como: microorganismos, subproductos de la desinfección (SPD), compuestos químicos inorgánicos, compuestos químicos orgánicos y partículas radioactivas. Los tratamientos convencionales para remover estos contaminantes del agua son procesos de oxidación, procesos biológicos, floculación, sedimentación, decantación, filtración, entre otros; pero el proceso que no puede faltar, debido a su gran importancia es la desinfección. La desinfección forma una parte importante en el tratamiento de aguas, ya que gracias a este método se disminuye la posibilidad de encontrar bacterias y microorganismos patógenos en el agua, que causan enfermedades mortales en los seres humanos. La mejor técnica conocida para la desinfección de aguas es la cloración, debido a su rápida reacción, a su efecto perdurable y a su bajo precio. Sin embargo, se ha comprobado que se forman contaminantes nocivos para la salud del hombre cuando se pone en

contacto materia orgánica natural con cloro, y/o con contaminantes orgánicos. A estos contaminantes se les conoce como sub-productos de la cloración (SPC). Entre los compuestos considerados como SPC tenemos a: trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos, haloacetnitrilos, halocetonas, tricloroacetaldehído, tricloronitrometano, cloraminas, cloruro de cianógeno y cloratos.

Los SPC pueden estar presentes en agua potable y en agua de alberca. Los niveles de contaminación en las aguas de albercas pueden ser elevada en comparación con el agua potable, ya que, en la mayoría de los casos, el agua suministrada a las albercas ya posee algunos compuestos formados por su previa desinfección. Los altos niveles de SPC en agua de albercas se deben a la reacción que se lleva a cabo entre el desinfectante (cloro) y ciertas sustancias presentes en la alberca. Los precursores de los SPC pueden ser inorgánicos especialmente iones bromo y orgánicos como los aminoácidos y proteínas.

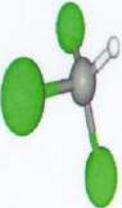
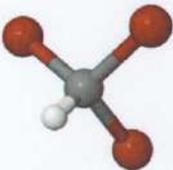
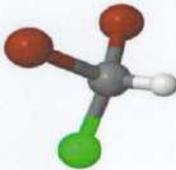
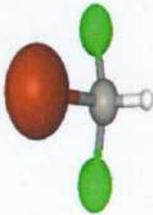
Los primeros SPD descubiertos en aguas fueron los trihalometanos conformados por cloroformo, bromoformo, diclorobromometano (DCBM) y dibromoclorometano (DBCM), detectados por Rook en 1974 en aguas naturales y por Lahl en 1981 en agua de albercas. Las principales características físicas y químicas de estos compuestos se presentan en la Tabla 1.

Los THMs son compuestos con un solo átomo de carbono donde los hidrógenos son sustituidos total o parcialmente por halógenos, principalmente cloro y bromo. Generalmente, dentro del grupo de los THMs, cuatro de ellos son los que se presentan con mayor frecuencia y concentración: triclorometano (cloroformo), tribromometano (bromoformo), diclorobromometano (DCBM) y dibromoclorometano (DBCM) (Ver Tabla 1) (Ivahnenco y Zogorski, 2007; Hua y Reckhow, 2007; Sarmiento et al., 2003).

Los THMs son productos de la interacción de la materia orgánica con el cloro, los componentes de origen orgánico presentes en esta reacción son (Navalón, 2010):

- Ácidos fúlvicos y húmicos (materia orgánica del suelo).
- Productos de degradación de materia orgánica como resorcinol.
- Biomasa de algas.
- Aminoácidos.

**Tabla 1. Propiedades Físicas y Químicas de los Trihalometanos**

| <b>Propiedades Físicas y Químicas</b> | <b>Cloroformo</b>   | <b>Bromoformo</b>   | <b>Dibromoclorometano</b>  | <b>Bromodichlorometano</b>  |
|---------------------------------------|---|---|--|---|
| Sinónimo                              | Triclorometano  | Tribromometano  | Clorodibromometano   | Diclorobromometano  |
| Estructura Química                    |  |  |  |  |
| Fórmula Química                       | CHCl <sub>3</sub>   | CHBr <sub>3</sub>   | CHBr <sub>2</sub> Cl   | CHBrCl <sub>2</sub>   |
| Peso Molecular                        | 119,38 g/mol  | 252,73 g/mol  | 208,28 g/mol   | 163,83 g/mol  |
| Color                                 | Incoloro  | Incoloro a Amarillo   | Incoloro-Amarillo claro  | Incoloro  |
| Olor                                  | Penetrante, Dulzón, Cítrico   | Dulce   | No hay datos   | No hay datos  |
| Densidad a 20°C                       | 1,483 g/cm <sup>3</sup>   | 2,889 g/cm <sup>3</sup>   | 2.451 g/cm <sup>3</sup>  | 1.98 g/cm <sup>3</sup>  |
| Solubilidad en agua a 25°C            | 7.43 x 10 <sup>-3</sup> mg/L  | 3.10 x 10 <sup>-3</sup> mg/L  | 2.7 x 10 <sup>-3</sup> mg/L  | 4.5 x 10 <sup>-3</sup> mg/L   |
| Solventes orgánicos                   | Miscible en alcohol, éter, benceno, éter de petróleo, tetracloruro de carbono.    | Miscible en etanol, benceno, Ester de petróleo, acetona, aceites                  | Soluble en etanol, éter y acetona.   | Soluble   |
| Punto de Ebullición                   | 61°C  | 149°C   | 120°C  | 90°C  |
| Punto de Fusión                       | -64°C   | 8°C   | -20°C  | -57.1°C   |
| Índice de Refracción                  | 1,4459  | 1,595   | 1,547  | 1,497   |

Fuente: propia

El cloroformo es usualmente el SPC más abundante, pero los THMs bromados pueden aparecer a altas concentraciones cuando el agua presenta bromo antes de ser clorada. La mayoría de los SPC aparecen en concentraciones trazas ( $\mu\text{g/L}$ ) y son medidos rutinariamente en países europeos y en los Estados Unidos de América. El límite máximo permisible de trihalometanos totales (THMs) en agua potable según la EPA (US Environmental Protection Agency) es de 80 ppb y según la norma oficial mexicana nom-127-SSA1-1994 (salud ambiental, agua para uso y consumo humano, los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización) es de 200 ppb. Para agua de albercas las concentraciones de THMs no son reguladas por la EPA, pero según regulaciones alemanas se recomienda niveles menores de 20 ppb.

Es común encontrar THMs en agua, por ejemplo, estudios realizados por Villanueva y colaboradores, 2007, mostraron niveles de THMs de 81, 80, 61 y 52 ppb en agua potable de un total de 111 muestras en 4 áreas de España.

Únicamente cuatro compuestos dentro de la categoría de THMs son normalmente encontrados en agua potable: cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodichlorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) y bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ), todos ellos volátiles. (Boorman, 1997).

La Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (EPA) ha establecido como valor máximo permisible para la sumatoria de los cuatro THMs más importantes un valor de 80  $\mu\text{g/L}$ . De hecho, se ha observado una asociación positiva entre la concentración de los productos de la cloración y el riesgo de cáncer de vejiga, colon y recto (EPA, 1998).

## **1.2 SITUACIÓN ACTUAL DEL PROBLEMA**

En la Resolución N° 597 (del 12 de noviembre de 1999) el ministro de Comercio e Industrias de Panamá solicitó la revisión del reglamento Técnico: AGUA POTABLE. DEFINICIONES Y REQUISITOS GENERALES. Dicho reglamento fue revisado y aprobado, en el cual se consideran los mínimos requeridos para la calidad del agua para consumo humano, entre los cuales se toman en cuenta los niveles de cloro residual y concentración de trihalometanos máximos permitidos. (Ver Anexos 5 y 6)

En general, el Reglamento de Calidad de Agua para consumo humano en Panamá, según Gaceta oficial N° 23 de 1999, contempla la determinación y el análisis de compuestos diferentes. A la fecha, en el país no se ha llevado a cabo una investigación similar ni se ha determinado este tipo de compuestos en el agua de consumo humano por parte de análisis de laboratorios nacionales.

La norma señala que deberá hacerse los ensayos pertinentes para determinar y vigilar los niveles de trihalometanos y la adición de cloro estará sujeta a una concentración máxima de trihalometanos de 0,1 mg/L, así como otras sustancias que puedan afectar la salud de la población; pero en el caso de los trihalometanos que se efectúa de acuerdo con los métodos estándares APHA – AWWA – WPCF 5710/6232 no son vigilados ni tomados en cuenta en los ensayos para evaluar la calidad e inocuidad del agua para el consumo humano en nuestro país.

### **1.2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Un aumento en la demanda de agua potable se debe al crecimiento poblacional demográfico mundial, al desarrollo económico y social, y a las mejoras en el nivel de vida. El control de la calidad y potabilidad del agua es un tema de sumo interés ya que este líquido es el encargado no solo de transportar y elaborar alimentos, sino que juega un papel importante en la salud de las personas. Es por ello por lo que se utiliza el cloro como un agente desinfectante del mismo.

La calidad del agua potable es considerada por el IDAAN y la población, en la mayoría del tiempo, como buena, sin embargo, no hay datos experimentales o de investigación que puedan sustentar tal afirmación, de allí parte la necesidad de establecer los niveles de THMs en el agua potable consumido en la ciudad de David.

### 1.3 HIPÓTESIS

#### **H<sub>0</sub> = Hipótesis Nula**

Los niveles de trihalometanos totales en el agua para consumo humano están dentro de los valores establecidos por la norma EPA. **H<sub>0</sub> ≤ 80 µg/L**

#### **H<sub>a</sub> = Hipótesis Alternativa**

Los niveles de trihalometanos totales en el agua para consumo humano superan los valores establecidos por la norma EPA. **H<sub>a</sub> > 80 µg/L**

### 1.4 OBJETIVOS

#### 1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar los niveles de Trihalometanos (THMs) como subproductos de la cloración del agua potable distribuida en la Ciudad de David.

#### 1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extraer los trihalometanos de interés presentes en el agua potable provenientes de la potabilizadora de Algarrobo mediante la técnica de micro extracción en fase sólida.
- Identificar y cuantificar los trihalometanos presentes en las muestras recolectadas de agua en los diferentes puntos de la red de distribución en la ciudad de David.

- Relacionar los niveles de trihalometanos en función de variables tales como pH, temperatura y cloro residual.

## 1.5 JUSTIFICACIÓN

Durante la estación lluviosa, de mayo a noviembre, en los embalses de la toma de agua se crea una acumulación importante de materia orgánica, lo que obliga a la utilización de dosis de cloro elevadas (pudiendo llegar a 60 mg/L) como agente desinfectante. Según información obtenida, ni en la planta ni en la red de distribución se realizan monitorizaciones periódicas para determinar la presencia de THMs.

A mediados de los años 70, se descubrió que el cloro aparte de eliminar organismos patógenos del agua también reacciona con la materia orgánica presente en ella generando subproductos de desinfección (SPD) como los trihalometanos. Su nivel de formación varía en función de las características del agua (materia orgánica e iones bromuro) del proceso de potabilización y de factores operacionales (pH, temperatura, cloro residual y tiempo de contacto entre el desinfectante y la materia orgánica). (Hernández, 2011).

Numerosos estudios epidemiológicos muestran una posible relación entre la exposición a largo plazo a subproductos de la cloración y un mayor riesgo de cáncer y problemas en el sistema reproductivo y otras patologías relacionadas con el sistema inmune y efectos adversos en mujeres embarazadas además varios estudios epidemiológicos han demostrado que el consumo de agua clorada sin el adecuado manejo y tratamiento está asociado con un incremento en el riesgo de cáncer gástrico, vejiga y de recto. (Nieuwenhuijsen, et al 2009).

La calidad del agua potable es generalmente considerada buena en Panamá, pero no hay datos disponibles para el público para confirmar esta percepción. Es por ello la necesidad de establecer los niveles de TMHs en el agua potable consumido por la población en la ciudad de David.

En este sentido, esta investigación pretende documentar por vez primera la presencia o ausencia de estos compuestos halogenados, y si se llegasen a encontrar, determinar si se encuentran dentro de los límites permitidos por la OMS.

## **1.6. DELIMITACIÓN, ALCANCE O COBERTURA**

La investigación se realizó en la Provincia de Chiriquí, ciudad de David la cual se encuentra ubicada en la región occidental del país ( $08^{\circ} 26'N$   $82^{\circ} 26'O$ ) con una población de 416,873 habitantes (2010), lo que la hace la tercera más grande del país. El suministro de agua en esta ciudad (>20 millones de galones) se realiza a través de la planta potabilizadora del IDAAN en Algarrobo cuya principal fuente de abastecimiento es el río David.

Se tomó nueve puntos de muestreo tomando en consideración la toma de agua cruda ubicada en El Flor de Dolega y localidades al norte, sur, este, oeste y área central de la Ciudad de David.

## **1.7. RESTRICCIONES Y/O LIMITACIONES**

Una vez analizados los entes involucrados en esta investigación detectamos como principales limitaciones los siguientes puntos a consideración:

- En Panamá, dentro de los análisis de calidad que se le realizan al agua para consumo humano no se encuentra la determinación de trihalometanos, motivo por el cual, al pedir el apoyo con muestreo, equipo y demás, a la institución encargada de la misma, el Instituto de Acueductos y Alcantarillados Nacionales (IDAAN) se negó; lo que afectó el monitoreo y muestreo antes y después de la cloración dentro de las instalaciones.
- La falta de equipo especializado, como lo es un cromatógrafo de gases con detector de captura electrónica (GC-ECD), para la determinación y cuantificación de los trihalometanos en la matriz. El MIDA cuenta con el antes mencionado aparato, sin embargo, el mismo es solo para identificar otros tipos de

compuestos alimenticios y no se puede utilizar para otros componentes por contaminación.

- Debido a los altos costos en los análisis que se requerían hacer en el exterior, aprovechamos los convenios que tiene la Universidad Autónoma de Chiriquí con otras universidades extranjeras, lo que involucraba hacer el muestreo y análisis en una sola época o estación del año, lo que limitó el alcance de la investigación.
- La falta de equipo y reactivos en los laboratorios de la Universidad Autónoma de Chiriquí adecuados para la determinación de materia orgánica (TOC, DQO, DBO) en el momento que se realizó el estudio.

## CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 DESINFECCIÓN CON CLORO

En todo el mundo, el mecanismo de desinfección más aplicado en los sistemas de abastecimiento de agua es el que emplea el cloro y sus compuestos derivados como agentes desinfectantes. Se introdujo masivamente a principios del siglo XX y constituyó una revolución tecnológica, que complementó el proceso de filtración que ya era conocido y utilizado para el tratamiento del agua. La cloración incrementó en 50% la esperanza de vida de los países desarrollados (Pizzino, 2006).

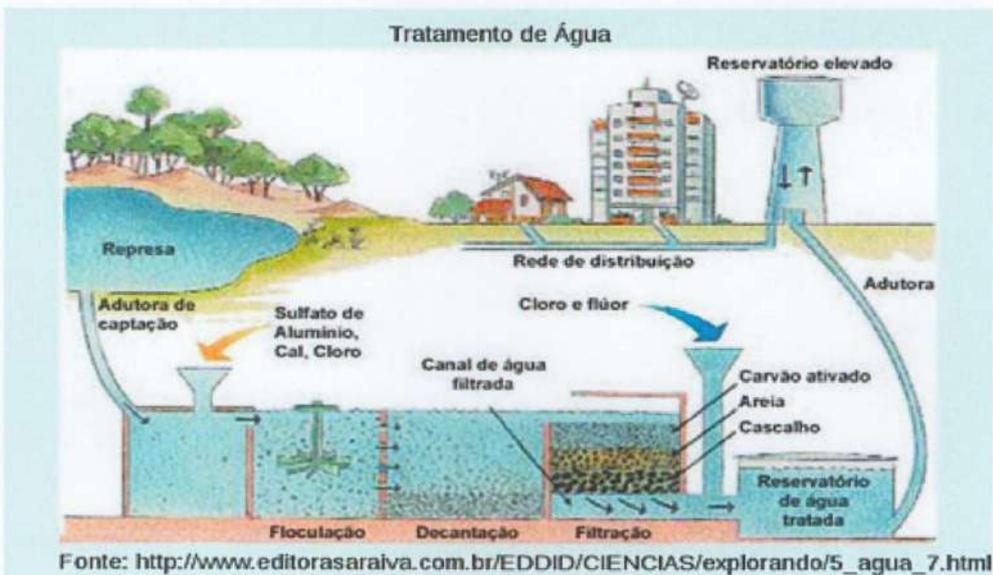
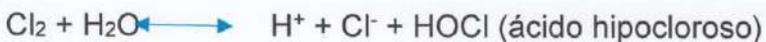


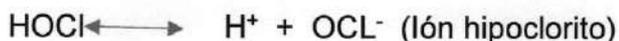
Figura 1. Planta de tratamiento de agua Potable. Tomado de: Solsona F.

La cloración del agua potable se lleva a cabo mediante el burbujeo del cloro gaseoso o mediante la disolución de los compuestos de cloro y su posterior dosificación. El cloro en cualquiera de sus formas se hidroliza al entrar en contacto con el agua, y forma ácido hipocloroso (HOCl) de la siguiente forma:

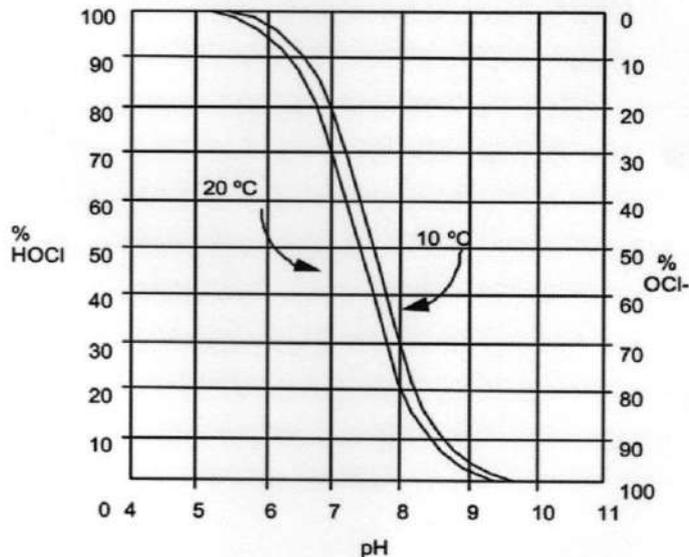
En el caso del **cloro gaseoso**, la reacción que tiene lugar es:



La magnitud de la constante de hidrólisis de equilibrio es tal, que la hidrólisis a ácido hipocloroso (HOCl) prácticamente se completa en el agua dulce a  $\text{pH} > 4$  y con dosis de cloro de hasta 100 mg/L. El HOCl es un ácido débil que se disocia parcialmente en el agua del siguiente modo:

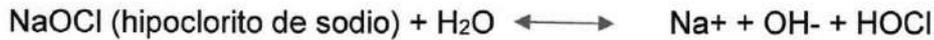


El valor de la constante de ionización ácida es aproximadamente de  $3 \times 10^{-8}$ . Como se muestra en la figura 2 a 20 °C y  $\text{pH} 7.5$ , hay una distribución igual de HOCl y el ión hipoclorito (OCl<sup>-</sup>). A  $\text{pH} 8$ , cerca del 20% del cloro residual libre está presente como HOCl; y a  $\text{pH} 6.5$  el 90% como HOCl. El término "cloro residual libre" se refiere a la suma de HOCl y de OCl<sup>-</sup>. Ya que el HOCl es un desinfectante considerablemente más eficaz que el OCl<sup>-</sup> y que el cloro libre, incluso como hipoclorito, es más eficaz que el cloro combinado (por ejemplo, las cloraminas). Se recomienda que la desinfección final produzca una concentración residual de cloro libre de 0.5 mg/L después de 30 minutos de contacto en agua a  $\text{pH} < 8.0$ . El término "cloro residual combinado" se refiere al cloro ligado al nitrógeno, presente en la formación de cloraminas (Pizzino, 2006).



**Figura 2.** Distribución del ácido hipocloroso y del ión hipoclorito en agua a diferentes valores de pH. Tomado de Pinzón Jiménez, 2013.

En el caso del *hipoclorito de sodio*, la reacción que tiene lugar es:



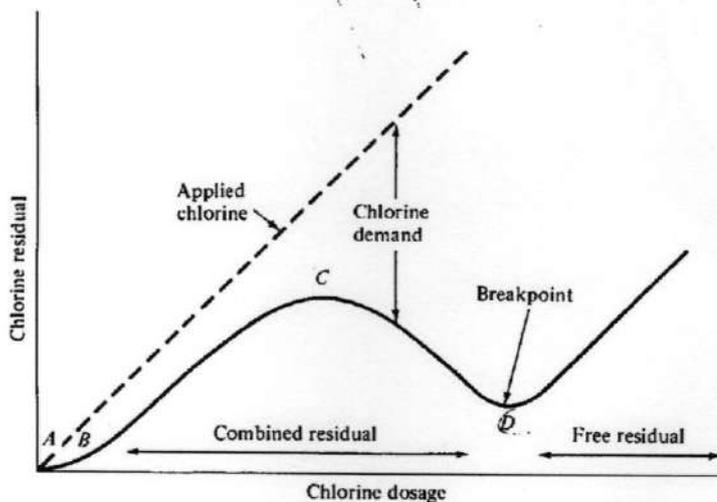
En el caso del *hipoclorito de calcio* y la porción activa de la *cal clorada*, la reacción es:



Durante el proceso químico de la desinfección se producen compuestos tales como cloraminas, dicloraminas y tricloraminas en presencia de amoníaco en el agua.

Las cloraminas sirven igualmente como desinfectantes, aunque reaccionen de una manera sumamente lenta. Asimismo, se forman el ácido clorhídrico (HCl) y los hidróxidos de calcio y sodio, los cuales no participan en el proceso de desinfección (Song, 2000, p.265).

La siguiente gráfica muestra la curva que produce el cloro residual al añadirse el cloro en la planta de tratamiento.



**Figura 3.** Gráfica de Cloro residual en planta de tratamiento. Tomada de Pinzón Jiménez, 2013.

La demanda de cloro es la diferencia entre la cantidad de cloro que se le añade al agua, y el cloro residual. El punto A muestra la cantidad requerida para satisfacer la demanda de los agentes reductores. La adición de cloro en exceso resulta en la formación de cloraminas. Estas son desinfectantes efectivos contra las bacterias presentes. Cuando todos los agentes reductores han reaccionado, comienza a aumentar el cloro residual

(A-B). Este cloro residual oxida las cloraminas antes formadas, por lo que comienza a disminuir otra vez (B-C). Cuando todas las cloraminas han sido eliminadas (C), es el punto en que el agua sale de la planta. De este punto en adelante el agua debe estar libre de contaminantes y debe contener una cantidad de cloro residual para asegurar que, durante el trayecto entre la planta y el consumidor, se eliminen las bacterias más resistentes y otras impurezas químicas más complejas.

En un sistema de abastecimiento de agua, la cloración se realiza normalmente al final del tratamiento, después de la etapa de filtración. A ello a veces se le denomina pos-cloración. A veces se realiza una cloración previa a cualquier otro tratamiento, llamado en este caso, pre-cloración. Esta se lleva a cabo con el propósito de controlar las algas que puedan obstruir los filtros y eliminar el gusto y el olor del agua. En este caso y cuando el agua sin tratar lleva algunos materiales orgánicos llamados "precursores" (materia orgánica, ácidos húmicos, etc.), se pueden generar los subproductos de la desinfección (SPD). Los constituyentes más característicos de los SPD (Subproductos de Desinfección) de la cloración son los trihalometanos (THM's) (Sivaganesan, 1998).

## **2.2 SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN**

Los THM's se encuentran en el agua potable como resultado de la interacción del cloro con materia orgánica natural (demanda de cloro) que se encuentra en el agua. Estos estarán presentes mientras el agua contenga cloro o hipoclorito, además de los precursores orgánicos. Aparentemente, la existencia de riesgo en el consumo de agua clorada radica en la toxicidad indirecta de sus subproductos. Los ácidos húmicos y fúlvicos, que se encuentran en el agua de algunos lugares, son producto de la degradación de materia vegetal, la cual, en la mayoría de los casos, le confiere color al agua. Otros compuestos proceden de la degradación de material animal.

Los derivados de la degradación vegetal y animal son compuestos activos que, al reaccionar con el cloro, dan como resultado, compuestos orgánicos clorados, entre ellos los THM's. Asimismo, al ser cloradas algunas aguas con cargas orgánicas elevadas -por ejemplo, las aguas contaminadas con efluentes municipales- forman

subproductos como: cloro fenoles, ácido cloro acético, ácido dicloro acético, ácido tricloro acético, tricloro acetaldehído, monohidratado, 1-1-dicloropropanona, dicloroacetanitrilo, dibromoacetanitrilo, tricloroacetanitrilo, cloruro de cianógeno, cloropicrin y bromato (Mei-Men, 1996).

Los THM's más predominantes son el clorofomo y el bromodiclorometano; con frecuencia también se encuentran el dibromoclorometano y el bromoformo. La concentración de THM's depende de la presencia de precursores (compuestos activos que pueden reaccionar con el cloro), así como de la dosis de cloro, tiempo de contacto, temperatura del agua y pH. Algunos compuestos que pueden formarse durante la cloración son benzaldehído, benzilcianida, bromoetano, bromobutano, bromocloroacetanitrilo, bromocloroiodometano, bromoclorometano, bromocloropropano, bromodiclorometano, bromoformo, bromopentacloroetano, bromopropano, bromotricloroetileno, tetracloruro de carbono, cloral, clorobutano, clorodibromometano, clorodimetano, cloropicrin, dibromoacetanitrilo, dibromoiodometano, dibromometano, ácido dicloroacético, dicloroacetanitrilo, diclorodibromometano, 1,2 - dicloroetano, dicloroiodometano, diclorofenol, dicloropropano, hexacloroetano, hexacloropentadieno, p-hidroxibenzilcianida, iodoetano, metilbromodicloroacetato, 1,1,1 - tricloro acetanitrilo, tricloro fenol. Los trihalometanos ( $\text{CHX}_3$ ) han sido de los primeros compuestos descubiertos que se forman a consecuencia de la cloración de las aguas. Estas sustancias se forman durante la desinfección con cloro y desinfectantes clorados. Los THM's son triclorometano (cloroformo,  $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), clorodibromometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ), y tribromometano ( $\text{CHBr}_3$ ) (Mei-Men, 1996).

Los trihalometanos constituyen un grupo de compuestos orgánicos, que como su nombre lo indica, se considera por su nomenclatura como derivados del metano ( $\text{CH}_4$ ), en cuya molécula, tres átomos de hidrógeno han sido sustituidos por igual número de halógenos (cloro, flúor, bromo o yodo). Debido al bajo peso molecular que poseen estos compuestos, estos se caracterizan por ser compuestos volátiles.

Los subproductos de la desinfección (DBP, por sus siglas en inglés) son unas sustancias químicas que se forman cuando el cloro se añade al agua potable durante el proceso de tratamiento. El cloro se añade al agua potable con el objetivo de desinfectarla.

Los DBP están formados por:

- Trihalometanos (THMs)
- Ácidos haloacéticos (HAA) • Haloacetoneitrilos (HAN)
- Derivados del metano con sustitución de sus hidrógenos por algún halógeno (MX)

De estos productos químicos, los THM y los HAA son los más habituales en el agua potable clorada. Otros subproductos, como los HAN y el MX, se forman en cantidades menores durante el proceso de cloración. Cabe señalar que algunos DBP aún no han sido identificados químicamente.

Algunas plantas de tratamiento del agua utilizan otros tipos de desinfectantes en el agua potable, como el ozono, el dióxido de cloro y la monocloramina, normalmente en combinación con el cloro. Cada desinfectante produce su propio grupo de subproductos durante el proceso de tratamiento.

Los DBP aparecen cuando el cloro reacciona con la materia orgánica natural presente en el agua, como las algas y las plantas en descomposición.

Cloro + Plantas en descomposición = DBP

La materia orgánica puede introducirse en las aguas superficiales desde zonas circundantes, como granjas y zonas boscosas. Los residuos urbanos también transportan materia orgánica a las aguas superficiales cuando llueve. Durante los meses más calurosos, el agua superficial suele contener una cantidad elevada de materia orgánica. En consecuencia, los niveles de DBP son generalmente más altos en verano y otoño que en el resto del año. Los THM y los HAA son dos familias de productos químicos relacionados que contienen distintas cantidades de cloro y bromo. Durante el proceso de tratamiento del agua, el bromo se forma cuando el cloro reacciona con el bromuro presente en el agua. El bromo, al igual que el cloro, puede combinarse con materiales orgánicos procedentes del agua para formar los THM y los HAA.

Los DBP se encuentran principalmente en las aguas superficiales, como ríos, lagos y embalses, pueden contener grandes cantidades de materiales orgánicos, sobre todo durante los meses más calurosos del año. Estos materiales pueden introducirse fácilmente en el agua desde el área circundante. En consecuencia, es posible que se formen DBP en el agua potable de los suministros de aguas superficiales después de que se añada el cloro durante el tratamiento del agua.

El agua subterránea, como el agua de los pozos, no suele contener los materiales orgánicos necesarios para formar los DBP. Y algunos suministros públicos de agua no aplican tratamientos de cloro al agua subterránea cuando procede de una fuente subterránea protegida. Por tanto, la cantidad de DBP presentes en el agua de los pozos suele ser mínima y, en muchos casos, es tan pequeña que no puede medirse.

En ciertas condiciones, el agua subterránea puede contener algunos materiales orgánicos. Por ejemplo, los materiales orgánicos pueden llegar a pozos poco profundos que reciben el agua de capas muy próximas al suelo. De forma parecida, los pozos pueden recibir materiales orgánicos si se encuentran cerca de fuentes de aguas superficiales. Nos referimos a esta situación como aguas subterráneas bajo la influencia directa de aguas superficiales.

En 1974, Rook descubrió que el ácido hipocloroso y el ácido hipobromoso también reaccionan con materia orgánica de origen natural formando algunos subproductos de desinfección del agua, incluyendo los cuatro trihalometanos principales.

- Cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ )
- Bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ )
- Dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ )
- Bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ )

El centro de cada uno de los cuatro trihalometanos es un átomo de carbono, y éste se encuentra rodeado y unido a cuatro átomos: un hidrógeno y tres halógenos. Estos

cuatro compuestos son denominados colectivamente trihalometanos y son abreviados como THM's o TTHM's (para trihalometanos totales).

En relación con la contaminación del agua potable, el problema hasta el momento se ha ceñido a la presencia de cuatro miembros del grupo que son: Cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) y bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ). En vista que los cuatro SPD anotados anteriormente se producen conjuntamente, con frecuencia se consideran como un grupo, denominado trihalometanos totales (THM'sT) (Ordoñez, 2014).

Otra sustancia utilizada en la desinfección, como es el ozono y que puede eliminar la materia orgánica precursora de los trihalometanos, puede a su vez generar subproductos de oxidación no halogenados, como son aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y bromatos (Hernández, 2011).

El empleo de ozono en la fase final del tratamiento, puede dar lugar a la aparición de otros problemas, ya que es bastante habitual que, a pesar de las diversas etapas preliminares del tratamiento del agua, aún queden compuestos orgánicos capaces de ser transformados por la oxidación del ozono en compuestos biodegradables, carbono orgánico disuelto biodegradable, que es un nutriente que favorece el crecimiento bacteriano en la red, lo cual podría inducir a necesitar una mayor cantidad de cloro, con el consiguiente riesgo de producir más subproductos y aumentar los sabores desagradables. Para evitar o remediar este hecho, si se emplea ozono en la pos-desinfección, es aconsejable el empleo conjunto de carbón activo que actuaría como un reactor biológico, eliminando el carbono orgánico disuelto biodegradable. El ozono no puede producir directamente subproductos halogenados, pero si puede oxidar fácilmente los iones bromuro y yoduro para dar los correspondientes halógenos libres que pueden reaccionar con algunos de los compuestos orgánicos capaces de originar trihalometanos (Hernández, 2011).

Otro desinfectante empleado en el tratamiento del agua es el dióxido de cloro, que no forma los subproductos halogenados referidos, pero puede llegar a formar compuestos clorados orgánicos no volátiles. Pueden generar clorito y clorato, ambos perjudiciales

para la salud por los efectos hematológicos que producen. La formación de cloritos al emplear dióxido de cloro se correlaciona con la materia orgánica que contenga el agua.

Hoy día han de considerarse los conocidos como DBPs emergentes, entre los que figuran los iodo-ácidos, los bromonitrometanos y la nitrosodimetilamina (NDMA), (en esta última juega un importante papel el empleo de las cloraminas), algunas de estos subproductos emergentes son más genotóxicos que los DBPs más ampliamente conocidos y regulados, que los análogos clorados (Hernández, 2011).

En cualquier caso, el cloro es el más problemático, ya que puede actuar tanto en reacciones de sustitución como en reacciones de oxidación.

Los subproductos de la desinfección y en concreto los trihalometanos y los ácidos haloacéticos, están siendo muy cuestionados, al atribuírseles distintos efectos, todos ellos perjudiciales para el ser humano como el cáncer de hígado, páncreas y efectos sobre el sistema reproductivo (Hernández, 2011).

Para cada uno de los productos de desinfección empleados, se han identificado la mayor parte de los subproductos y su efecto tóxico se ha estudiado sobre animales, utilizando dosis muy elevadas.

### **2.3 CARCINOGENICIDAD y TOXICIDAD DE LOS TRIHALOMETANOS (THM's)**

La agencia internacional de investigación del cáncer (IARC) realizó estudios guiados a la determinación de compuestos potencialmente cancerígenos y este estudio suministra la investigación y clasificación de estos compuestos. El cloroformo y el bromodiclorometano son clasificados como posibles generadores de cáncer, información que proviene de datos obtenidos en los estudios realizados con animales y pruebas suficientes de carcinogenicidad en seres humanos. El dibromoclorometano y el bromoformo no están clasificados, ya que no se ha encontrado evidencia que afirme que estos dos compuestos sean precursores del cáncer, pero esto no significa que se puedan clasificar como no cancerígenos. Existe evidencia epidemiológica de cáncer en humanos debido a los cuatro compuestos (Mei-Men, 1996).

Los riesgos para la salud en casos de exposiciones a niveles bajos de DBP en el agua potable no están completamente claros (Xing-Fang, 2017):

- Algunos estudios han descubierto que las personas que beben agua superficial clorada tienen más posibilidades de desarrollar cáncer de vejiga, de recto y de colon.
- Otras investigaciones han dado a entender que el agua potable clorada puede aumentar el riesgo de defectos de nacimiento en el cerebro y la médula espinal. Varios estudios han descubierto que la exposición al agua superficial clorada puede provocar efectos en la salud reproductiva, como bebés que pesan poco al nacer, partos prematuros y abortos.
- En algunos estudios con animales, la exposición a niveles muy elevados de ciertos DBP provocó daños en el riñón y el hígado, efectos en la reproducción y cáncer. Pero estos efectos ocurrieron con niveles muy superiores a los que suelen encontrarse en el agua.

Se considera que los efectos sobre la salud derivados de la polución de las aguas destinadas al consumo humano pueden clasificarse en tres categorías:

- Riesgo a corto plazo, que a veces puede deberse al consumo de un sólo vaso de agua, este riesgo es principalmente de orden microbiológico.
- Riesgo a medio plazo, que requiere el consumo de agua durante semanas o meses, es el caso de un agua con elevado contenido en nitritos, nitratos, flúor, etc.
- Riesgo a largo plazo que requeriría el consumo de agua durante toda una vida, sería el caso de la mayor parte de los productos cancerígenos (Mei-Men, 1996).

La calidad microbiológica del agua (riesgo a corto plazo) es el primero y el más importante de los compromisos de los suministradores del agua. En ningún caso se debería aceptar la reducción de un riesgo a largo plazo frente a un riesgo a corto plazo. Si bien es necesario tomar muy seriamente los problemas derivados de los subproductos de la desinfección, la correlación entre estos subproductos y ciertos riesgos para la salud hay que tomarla con prudencia, ya que intervienen otros factores y a veces el hecho de que el agua tenga un elevado contenido en subproductos es una prueba de un mal tratamiento global del agua. Una eficaz coagulación-floculación,

filtración y un replanteamiento del punto de aplicación del desinfectante, puede rebajar estos contenidos elevados. No es imprescindible, por tanto, suprimir el cloro como desinfectante, sino someter el agua antes de la cloración al tratamiento más adecuado.

## 2.4. FORMACIÓN DE TRIHALOMETANOS

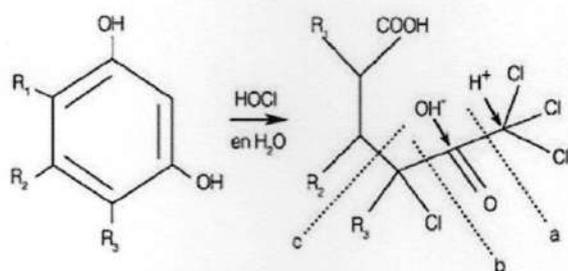
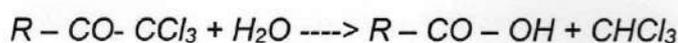
El proceso de formación de los THMs, durante la desinfección del agua con el cloro libre, obedece a un mecanismo complejo, por el cual las especies químicas que el halógeno forma con el agua reaccionan con los derivados del humus que habitualmente se encuentran en ese medio:

CRL + Precursores (Ác. húmicos) ----> THMs (Cloroformo + otros THMs)

Este proceso de formación de THMs se puede representar a través de la siguiente reacción:



Y una hidrólisis posterior:



Mecanismo de formación de los THM.

Fuente: Hernández, Rev. Toxicol. (2011) 28: 109-114

### 2.4.1. Factores que influyen en la formación y concentración de trihalometanos

La calidad inicial de las aguas (en el punto de extracción) es el principal determinante de la cantidad y el tipo de subproductos de la cloración generados, de modo que las aguas subterráneas con menor cantidad de precursores orgánicos, requieren menos cloro respecto a las aguas superficiales que darán niveles bajos de subproductos de la cloración que la especiación y concentración final de los THMs

formados depende de diferentes factores, entre ellos (Villanueva et al., 2001 ; Freire et al., 2008 y Navalón et al., 2009) determinaron:

La clase y cantidad de subproductos depende de varios factores como son:

- El tipo de desinfectante u oxidante empleado
- Cantidad y naturaleza de los precursores presentes en el agua
- Tiempo de contacto en la red de distribución
- Dosis aplicada del desinfectante u oxidante
- Temperatura
- pH
- Concentración de bromuro presente.

Respecto a este último, que está presente en algunas aguas en concentraciones desde menos de 0,1 mg/l., hasta sobrepasar 1,0 mg/l., puede alterar de forma importante la concentración de subproductos (THM) bromados, a los que se le atribuye mayores efectos cancerígenos que a sus análogos enteramente clorados (Xing-Fang, 2017).

Como consecuencia de estos factores, cabe esperar variaciones geográficas y estacionales de los niveles de halometanos en las aguas. Se han realizado estudios acerca de la concentración de THMs en muestras de agua, observándose que dentro de un mismo abastecimiento cuanto mayor es la turbidez del agua, mayor es la concentración de THMs. También se encuentran variaciones estacionales en los niveles que están relacionados con la materia orgánica en suspensión que contiene el agua, este parámetro puede estimarse por el valor de la turbidez (Xing-Fang, 2017).

En relación con los subproductos de la cloración debe quedar suficientemente claro que estos subproductos no sólo son imputables al cloro sino a la presencia en el agua objeto de la desinfección de determinadas materias orgánicas (precursores), lo cual nos llevaría a considerar que junto a la alternativa de sustitución del cloro como oxidante/desinfectante primario, se debería también tratar de eliminar estas sustancias orgánicas en el proceso de tratamiento antes, a ser posible de su contacto con el cloro, o bien si han llegado a formarse, utilizar algún proceso que los elimine.

## **2.5 TÉCNICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE TRIHALOMETANOS (THMs)**

En la revisión bibliográfica, se pueden encontrar diferentes metodologías para la determinación de trihalometanos (THMs) en agua surgiendo los primeros estudios por J.J. Rook en 1974.

Las técnicas más empleadas para la extracción de THMs en matrices acuosas son: extracción líquido-líquido (LLE), inyección acuosa directa (DAI), espacio de cabeza (HS) y Purga y trampa (PAT), extracción en fase sólida (SPE). Cada una de estas técnicas involucra diferentes fases de equilibrio antes del análisis por cromatografía de gases.

### **2.5.1 Espacio de cabeza (HS)**

En HS, una muestra de agua es transferida a un vial con espacio de cabeza, es sellado y depositado en un termostato para manejar los componentes volátiles. Una alícuota de la fase de vapor es introducida con una jeringa hermética a los gases en el equipo de cromatografía de gases (Gómez y Ordoñez, 2014).

Un equilibrio es establecido para cada componente orgánico volátil entre las fases gaseosa y acuosa. A bajas concentraciones la relación entre la concentración de la fase gaseosa y la concentración de la fase acuosa es constante (coeficiente de partición) y es único para cada compuesto orgánico (Gómez y Ordoñez, 2014).

### **2.5.2 Extracción líquido-líquido (LLE)**

El método de LLE involucra el equilibrio de los THM's entre la fase polar del agua y la fase orgánica no polar. Es la preparación de muestra más comúnmente usada en análisis de agua, el método LLE puede ser llevado a cabo manualmente por agitación de la muestra con un solvente orgánico en una separación con embudo o automáticamente, usando una extracción continua líquido-líquido. El método LLE puede consumir mucho tiempo y usualmente utiliza solventes tóxicos, por otra parte, la separación entre la fase orgánica y la fase acuosa es usualmente complicada por la formación de emulsiones.

Varios estudios han comparado distintas técnicas como la LLEGC-ECD, LLE-GC-MS, purga y trampa (PT-GC-MS) y espacio en cabeza (HS-GS-ECD), y han revelado que la LLE-GC-ECD es la más sensible para la determinación de THMs (Gómez y Ordoñez, 2014).

### **2.5.3 Inyección acuosa directa (DAI)**

Esta es una de las técnicas más empleadas por su facilidad. Las muestras de agua se inyectan directamente en el cromatógrafo de gases y no requiere pre-concentración, por lo que hay menos pérdida de muestras volátiles y menos contaminación por manipulación. El principal inconveniente es el deterioro de la columna por el uso de productos orgánicos volátiles y sales inorgánicas.

El método de inyección acuosa directa (DAI) ha sido desarrollado por Grob et al (Temmerman y Quaghebeur, 1990). El método de inyección incluye 1  $\mu\text{L}$  de una solución estándar dentro del equipo de GC. La muestra pasa directamente de la jeringa dentro de un inyector caliente donde ésta se vaporiza, es sin duda el más simple, que no implica concentración o extracción antes del análisis por cromatografía de gases (Vallejos-Vargas, 2015).

### **2.5.4. Purga y trampa**

El método de purga y trampa es aplicable a un amplio rango de compuestos orgánicos 61 compuestos orgánicos volátiles entre los cuales se encuentran los THM's. Tales compuestos son extraídos o purgados de la muestra por burbujeo de un gas inerte (helio) a través de la muestra acuosa. Estos componentes son atrapados en un tubo que contiene material adsorbente adecuado (la trampa). Cuando se haya completado la purga, el tubo adsorbente se calienta y se retroactiva con helio para reabsorber los componentes de la muestra atrapada, dentro de una columna capilar para el análisis por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

Las ventajas de utilizar los métodos espacio de cabeza (Hs) o purga y trampa (PAT) es que incluye mínima preparación de la muestra, reproducibilidad y ofrece gran

sensibilidad. Otros beneficios es que incrementan la vida útil de la columna y reducen en tiempo de análisis.

### 2.5.5. La Técnica de Extracción en Fase Sólida

La SPME es una técnica de extracción de los analitos de la matriz de la muestra que se caracteriza por ser rápida, barata, limpia y versátil, y que puede acoplarse a la GC o a la CL. Utiliza fibras de sílice fundida revestidas con un polímero para extraer los analitos de las muestras. El pequeño diámetro de la fibra y su geometría cilíndrica permiten incorporarla en una jeringa. De esta forma se facilita su manipulación y se protege la fibra cuando no se utiliza. Esta técnica presenta una serie de ventajas ya que es una técnica de extracción que no utiliza disolventes y que requiere pequeños volúmenes de muestra, además de utilizar un equipo de extracción sencillo (Vallejos-Vargas, 2015).

## 2.6 PRINCIPIO DE LA TÉCNICA MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA

La SPME es una técnica basada en el equilibrio, donde los analitos no se extraen de la matriz totalmente, ya que, cuando las muestras son líquidas la recuperación depende de la partición o el equilibrio de los analitos en las tres fases presentes en el vial:

- La muestra acuosa y el headspace (Interfase 1)
- El recubrimiento de la fibra y la muestra acuosa (Interfase 2)
- El recubrimiento de la fibra y el headspace (Interfase 3).

(Ver **Ecuaciones 1-3**) (Manual del Laboratorio CROM-MASS, 2016)

La muestra acuosa, el headspace de la muestra y el recubrimiento de la fibra, son cada uno una fase. El equilibrio se establece en la interfase entre dos de éstas.

$$\text{(Interfase 1)} \quad K_1 = \frac{C_L}{C_g} \quad \text{(Ec. 1)}$$

$$\text{(Interfase 2)} \quad K_2 = \frac{C_F}{C_L} \quad \text{(Ec. 2)}$$

$$\text{(Interfase 3) } K_3 = \frac{C_F}{C_G} \quad \text{(Ec. 3)}$$

Donde:  $C_L$ ,  $C_G$  y  $C_F$  son las concentraciones del analito en las fases líquida, gaseosa y la fibra, respectivamente.

La distribución del analito en las tres fases se determina usando la **Ecuación 4**.

$$C_0 * V_L = C_G * V_G + C_L * V_L + C_F * V_F \quad \text{(Ec. 4)}$$

La concentración del analito en la fibra se determina empleando la **Ecuación 5**.

$$C_F = \frac{C_0}{C_G} * V_L * K_1 * K_2 + K_1 * V_L + K_1 * K_2 V_F \quad \text{(Ec. 5)}$$

## 2.7 INTERFERENCIAS

Los reactivos, material de vidrio, septa, recubrimiento de la fibra y otros accesorios para la preparación de la muestra pueden elevar la línea base, producir interferencias o pueden ocasionar exactitudes y precisiones bajas. Por ello, el material de vidrio se lava de acuerdo con el procedimiento "CM-PTSE-15 Método para el Lavado del material de vidrio". El material de plástico, que se usa en caso de ser necesario, se descarta después de su uso, debido a que es una fuente de interferencias y puede absorber algunos compuestos orgánicos. La fibra seleccionada reduce las interferencias generadas por la matriz, ya que no las extrae.

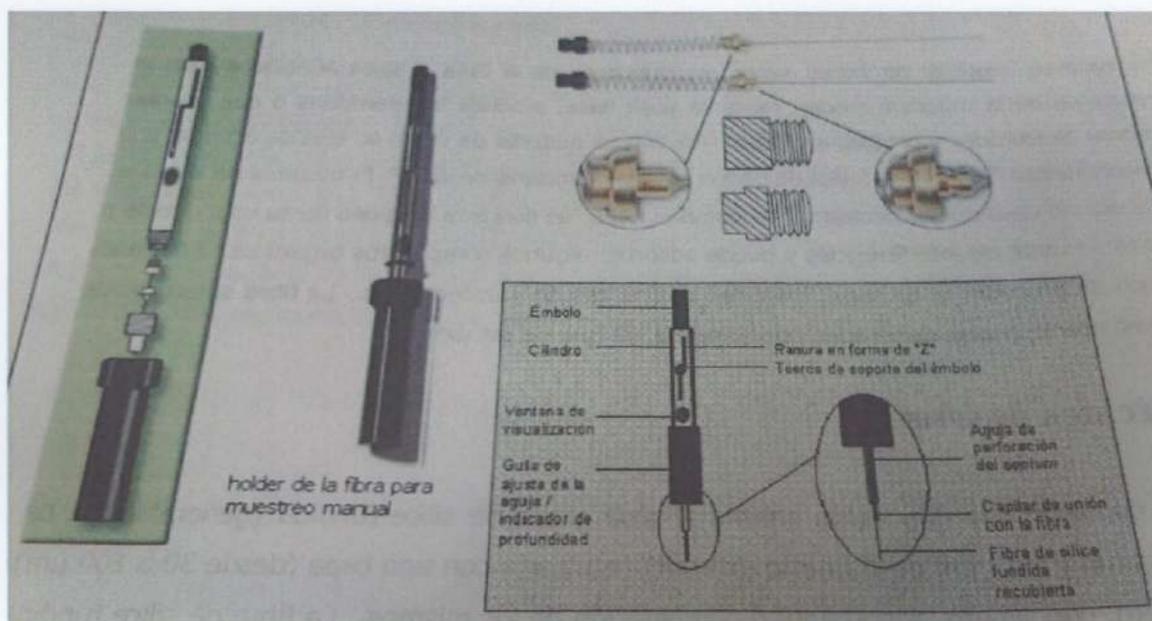
Con sólo tres tipos de materiales adsorbentes se cubre una gran variedad de analitos a determinar en muestras líquidas, sólidas o gaseosas.

En esta técnica, una pequeña cantidad de fase de extracción que se dispersa sobre un soporte sólido se expone a la muestra por un periodo de tiempo determinado. En un modo, se alcanza un equilibrio de partición entre la matriz de la muestra y la fase de extracción. En este caso, las condiciones de convección no afectan a la cantidad de analito extraída. En un segundo modo donde se utiliza pre-equilibrio de extracción de corto tiempo. Si la convección, agitación o ambos son constantes, entonces la cantidad

de analito extraído se relaciona con el tiempo (Manual del Laboratorio CROM-MASS, 2016).

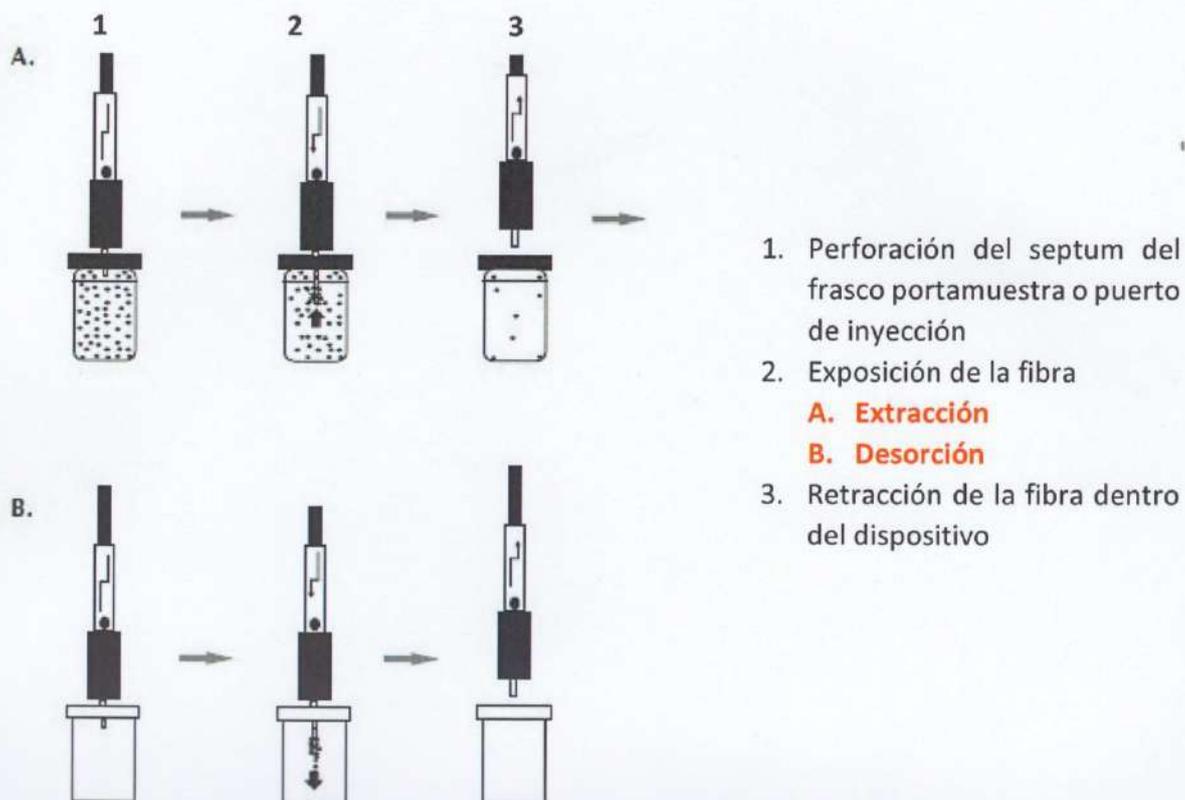
## 2.8 LA TÉCNICA DE SPME

La técnica de SPME usa una varilla sólida, delgada, corta de sílice fundida (generalmente de 1 cm de longitud y  $0.11 \mu\text{m}$  de diámetro exterior) recubierta de una capa (desde 30 a  $100 \mu\text{m}$ ) de un polímero, copolímero, adsorbente o combinación de estos. La fibra de sílice fundida recubierta se une a la varilla metálica y este montaje es una jeringa modificada (ver **Figura 4**).



**Figura 4.** Detalle del montaje para la fibra SPME. Fuente: (Manual del Laboratorio CROM-MASS, 2016)

En la posición de Stand-by, la fibra se retrae en la cubierta protectora. Se coloca una muestra acuosa que contenga los analitos orgánicos en su vial, el cual es sellado con una tapa y septum. Luego, se pulsa la cubierta con la fibra retraída por el septum del vial y se baja dentro del cuerpo del vial. Posteriormente, la fibra se inyecta en el headspace o en la porción acuosa de la muestra (ver Figura 5).



**Figura 5.** Procesos de adsorción de los analitos del vial de la muestra y de inyección seguida por la desorción de la fibra SPME en el puerto de inyección del GC.

Generalmente, cuando se emplean viales de 4 mL, el muestreo headspace requiere cerca de 2 mL de muestra. Ahora los compuestos orgánicos son absorbidos sobre la fibra por un tiempo determinado, este tiempo puede variar desde ca. 1 min para compuestos orgánicos volátiles con altas velocidades de difusión tales como los solventes orgánicos volátiles, hasta 30 min, para compuestos de baja volatilidad tales como los compuestos poliaromáticos (PAH). Luego se retrae la fibra en la cubierta protectora y se tira la cubierta fuera del vial de la muestra. Inmediatamente, se inserta la cubierta a través del septum del puerto de inyección del GC (ver Figura 5), se pulsa hacia abajo a través del émbolo y la fibra se inserta en el liner del inyector donde los analitos se desorben térmicamente y se separan subsecuentemente en la columna del GC (Manual del Laboratorio CROM-MASS, 2016).

Con SPME se puede emplear un septum convencional para GC, el cual dura cerca de 100 extracciones o hasta más. Para minimizar el error del septum, se instala uno nuevo, se punza con una cubierta de SPME por tres o cuatro veces, se retira y se inspecciona. Al septum se le quita y descarta cualquier partícula pequeña de material y se reinstala o se emplean septa pre-perforados, especiales para la aplicación del SPME.

Se debe asegurar que el liner del inyector empleado para SPME no contenga ninguna obstrucción física que pueda interferir con la fibra. Finalmente, se carga el método cromatográfico para la corrida de las muestras por GC. Las condiciones cromatográficas se detallan en el Anexo 1.

Se obtiene el perfil cromatográfico por GC/ECD, característico para la mezcla de los cuatro THM analizados (ver Anexo 2).

La selección de la fase de la fibra depende de varios factores, a saber:

- El medio para extraer la fibra, la matriz condensada o su headspace;
- La volatilidad del analito;
- La polaridad del analito

## **CAPÍTULO 3. MARCO METODOLÓGICO**

### **3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN**

La investigación desarrollada en este trabajo es de tipo Cuantitativa Exploratoria! Afirma Sampieri, 2014, que los estudios exploratorios se realizan cuando el objetivo es examinar un tema o problema de investigación poco estudiado, del cual se tienen muchas dudas o no se ha abordado antes.

#### **3.1.1 DEFINICIÓN**

Esta investigación es Cuantitativa Exploratoria porque a pesar de que en otros países se han realizado estudios de trihalometanos en agua potable y forman parte de los parámetros que evalúan como parte de la calidad del agua para consumo humano, en nuestro país, Panamá, hay poco o nada sobre estos estudios, siendo los resultados que obtendremos como un primer acercamiento para recomendar futuras investigaciones en este ámbito.

### **3.2. FUENTES DE INFORMACIÓN**

Se obtuvo fuentes de información de:

- Revisión de la Literatura
- Contactos con Centros de Investigación Nacional e Internacional
- Adiestramiento en la técnica SPME y el cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones (HS-SPME/GC-ECD) a utilizar (PASANTÍA) y desarrollo de la parte experimental.

### **3.3 POBLACIÓN**

Este trabajo de investigación se realizó en la Ciudad de David, provincia de Chiriquí, la cual cuenta con alrededor de 409,821 habitantes, siendo 144,858 personas en la

Ciudad de David. La misma es abastecida de agua potable por la planta potabilizadora de Algarrobos. La toma de agua cruda está ubicada en el distrito de Dolega en las riberas del Río David con coordenadas 17P342754 (UTM948360).

### **Localización del Área de Estudio**

En la Ciudad de David, el clima es tropical, la variación de ésta durante el año puede hacer una diferencia importante en la temperatura superficial del agua entre verano e invierno. Debido a que nuestro país no cuenta con el equipo e instrumentación requerido para los análisis de trihalometanos, se realizó un solo muestreo en la estación de invierno (18 de julio de 2017) tomando dos muestras en cada punto escogido.

La selección de los puntos muestreados se realizó teniendo en cuenta los siguientes criterios:

- Lugar o punto de origen de la muestra de agua cruda antes de entrar a la planta potabilizadora. (Ver figura 6)
- Diferentes puntos de la red de distribución del agua potable, tomando como referencia los puntos extremos (norte, sur, este y oeste) y centro de la Ciudad de David.
- Principal sistema de abastecimiento de agua de la zona.
- De esta forma se seleccionó nueve puntos de muestreo en toda la red de distribución, tomando las muestras el día 18 de julio de 2017 entre las 10:00 a.m. y 1:00 p.m. y su análisis cromatográfico el 05 de agosto del 2017 (pasando 18 días en almacenamiento las muestras de agua potable).

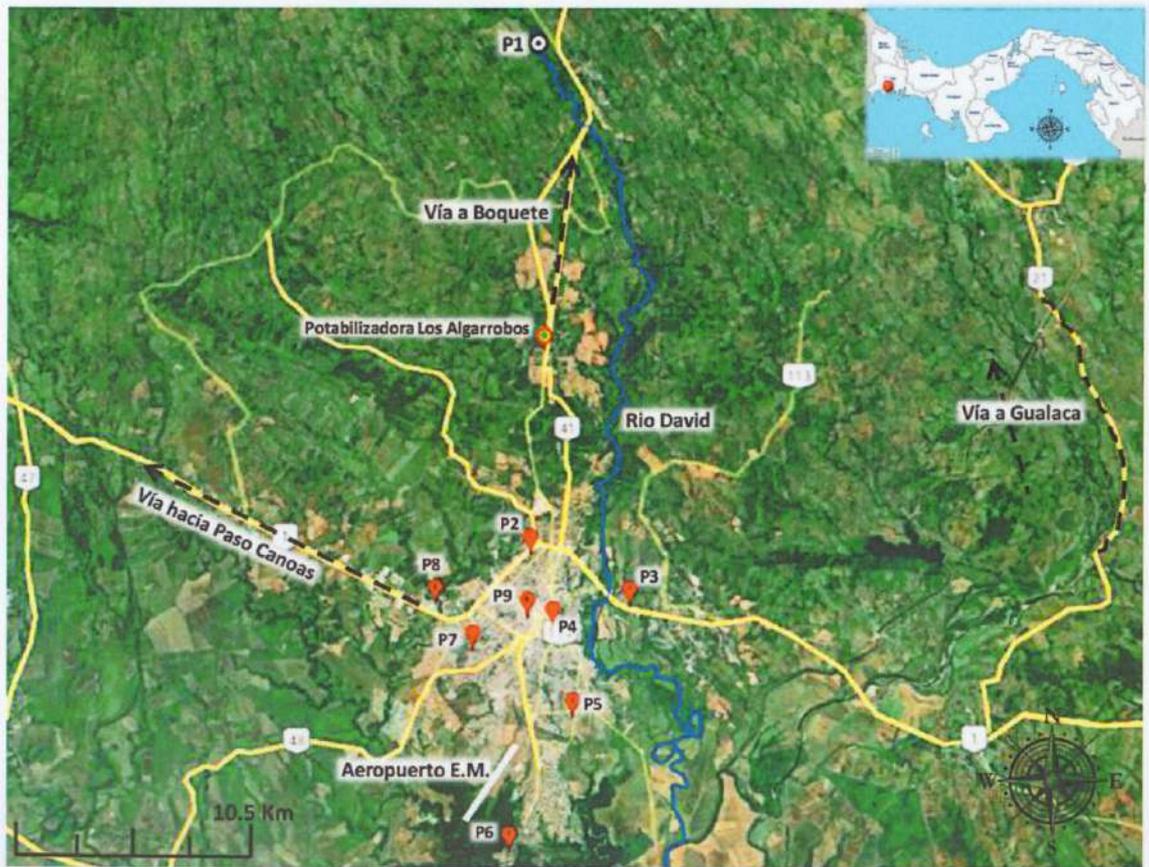


Figura 6. Mapa de puntos de muestreo en la Red de Distribución

### 3.4 Muestra

#### 3.4.1. Manejo de la muestra

Las condiciones de toma y preservación de las muestras fueron de la siguiente manera:

1. Las muestras se envasaron en frascos de vidrio transparente (forrados con papel aluminio) previamente lavados con un detergente inodoro, y abundante agua, enjuagados con agua destilada y secados en una estufa ca. 90-110 °C; con tapas que contengan un empaque de teflón; rotuladas y refrigeradas (con pilas refrigerantes); embaladas en una cava de icopor y protegidas para evitar daños y contaminación en el transporte (se le colocó separadores de plástico entre las botellas para evitar el quiebre del recipiente por fricción y por ende el vertido de la muestra).

2. Se recogió agua a temperatura ambiente del grifo en locales, residencias y fuentes públicas, dejando correr el agua durante un minuto, evitando la formación de burbujas y cámara de aire entre el agua y el tapón en dos viales de vidrio de 40 mL con tapón de rosca y sello de teflón. Los viales contenían 5 mg de tiosulfato sódico para evitar la posterior reacción entre el cloro libre y la materia orgánica residual. Durante la recogida de las muestras de agua, se determinó en cada punto la temperatura, el pH y cloro residual en cada muestra, así como las coordenadas de ese punto.
3. Las muestras se mantuvieron refrigerada a una temperatura de 4°C desde la recolección, almacenamiento y el transporte al laboratorio de análisis. Se siguieron las instrucciones del protocolo establecido por el laboratorio responsable de los análisis para minimizar la pérdida de trihalometanos, de manera que las determinaciones analíticas se realizaran siempre antes de transcurridos 14 días después de recogida, en el Laboratorio (CROM-MASS) Centro de Cromatografía y Espectrometría de Masas (CROM-MASS), adscrito a la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Industrial de Santander, unidad académica y de extensión que forma parte del Centro de Investigación en Biomoléculas (CIBIMOL-UIS) y del Centro de Investigación de Excelencia CENIVAM, catalogados por Colciencias en su Categoría máxima, A1.

**Observación:** Para el análisis de matrices acuosas, las muestras se transportan en neveras de icopor con pilas precongeladas (*polar pack*), las cuales antes de iniciar el embalaje para el envío, deben estar previamente congeladas, de tal forma, que asegure la conservación de la cadena de frío.

4. Almacenamiento de la muestra. Las muestras para ser analizadas se almacenan refrigeradas en la nevera a  $4 \pm 2^\circ\text{C}$ , desde que se reciben hasta el momento del análisis.

Acondicionamiento de las muestras. Las muestras se acondicionan ajustando el pH ca. 2 (equivalente a 2 gotas de ácido sulfúrico 0.5 N), adicionando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el momento del análisis (Véase numeral \*\*\*).

\*\*\* Preparación de la muestra. Se pesan 0.6 g de NaCl (30% p/v) en el vial ámbar de 4 mL; luego, se adiciona la muestra de agua (2mL) empleando una pipeta volumétrica de 2mL y una varilla magnética; posteriormente al vial se le adiciona 2 gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se tapa. De esta manera queda la muestra preparada para su proceso de extracción de HS.

### 3.4.2. Optimización de los parámetros de muestreo con SPME

El análisis de los THMs en las muestras de agua se realiza en el modo de monitoreo del headspace de las muestras.

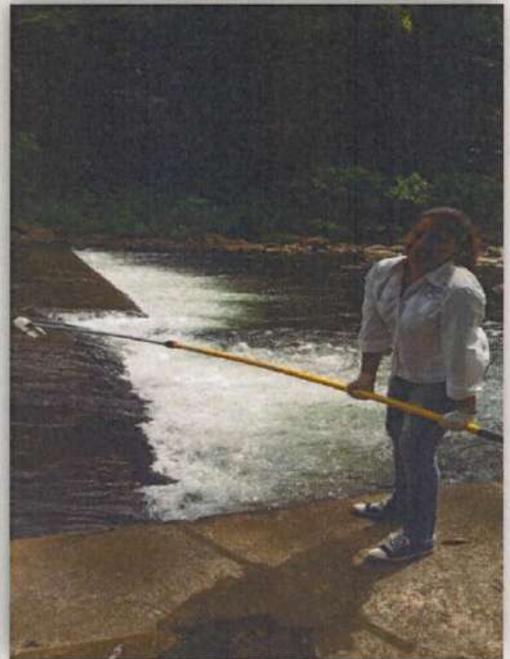
- **Agitación.** El uso de la varilla magnética agitadora es necesario para el análisis de los THMs porque aumenta la respuesta de los analitos, reduce el tiempo de equilibrio para la adsorción de los compuestos, reduce el empobrecimiento del analito en la fase de la fibra y aumenta la difusión de las moléculas de la matriz acuosa.
- **Salting Out.** La modificación de la matriz a través de la adición de sal a la fase acuosa se emplea para manejar los compuestos polares en el headspace. El efecto de salting out minimiza la diferencia de la matriz cuando hay variaciones en las muestras en cuanto a su fuerza iónica.
- **Calentamiento.** El calentamiento de la muestra se emplea para aumentar la sensibilidad en el headspace estático, debido a que el equilibrio tiende a desplazarse hacia allí.
- **Tamaño del vial.** El tamaño del vial es de 4 mL y la muestra corresponde a la mitad del tamaño del mismo (2 mL de la muestra).
- **Acidez de la muestra.** El pH de la muestra se ajusta para que los analitos de la fase condensada estén en estado no iónico.

**Tabla 2.** Condiciones estandarizadas en la extracción de THMs

| <b>Variable</b>                                      | <b>Valores óptimos de trabajo</b> |
|--|-----------------------------------|
| Concentración de la solución de NaCl                 | 30 %                              |
| Tiempo de pre-equilibrio                             | 10 min                            |
| Tiempo de extracción                                 | 30 min                            |
| Temperatura de extracción                            | 30°C                              |
| Modo de monitoreo                                    | Headspace                         |
| Agitación (adición de una varilla magnética)         | 500 rpm                           |
| Cantidad de muestra                                  | 2 mL                              |
| pH (Adición de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 N) | Ca. 2                             |
| Tiempo de desorción                                  | 10 min                            |

### **3.4.3. TIPO DE MUESTREO**

Debido a las condiciones antes mencionadas y a ciertos criterios por los cuales se escogieron los puntos de muestreo, nos apoyamos en un muestreo tipo No Probabilístico basadas en un juicio subjetivo en lugar de hacerlo al azar, ya que no fue posible hacerlo aleatoriamente por consideraciones de tiempo y costo, eligiendo así las muestras por conveniencia.



**Figura 7.** Toma de la muestra de agua cruda (Río David), en el Flor de Dolega, David-Chiriquí.

#### **3.4.4. SELECCIÓN DE LOS ELEMENTOS MUESTRALES**

Panamá presenta dos estaciones climáticas propias de las zonas tropicales (lluviosa, de mayo a noviembre, y seca, de diciembre a marzo). Para el presente estudio se llevó a cabo un total de nueve puntos de muestreos.

Para la toma de muestras se definió varios puntos, entre ellos está la toma del agua cruda de la planta potabilizadora de Algarrobo, y varios puntos de la red de distribución que abastece esta planta.

| <b>Tabla 3. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL ÁREA DE ESTUDIO</b> |                                |                          |
|---|--------------------------------|--------------------------|
| <b>CÓDIGO</b>   | <b>DESCRIPCIÓN DEL LUGAR</b>   | <b>COORDENADAS</b>       |
| M-1A  | Toma de agua cruda (río David) | 17P342754<br>UTM 948360  |
| M-1B  | Toma de agua cruda (río David) | 17P342754<br>UTM 948360  |
| M-2A  | Doleguita                      | 17P342623<br>UTM 933679  |
| M-2B  | Doleguita                      | 17P342623<br>UTM 933679  |
| M-3A  | Las lomas (tránsito)           | 17P345330<br>UTM 932233  |
| M-3B  | Las lomas (tránsito)           | 17P345330<br>UTM 932233  |
| M-4A  | Centro de David (alm. América) | 17P343235<br>UTM 931679  |
| M-4B  | Centro de David (alm. América) | 17P343235<br>UTM 931679  |
| M-5A  | Altamira                       | 17P 343772<br>UTM 929210 |
| M-5B  | Altamira                       | 17P 343772<br>UTM 929210 |
| M-6A  | Pedregal                       | 17P 342104<br>UTM 925649 |
| M-6B  | Pedregal                       | 17P 342104<br>UTM 925649 |
| M-7A  | Feria (col. Arnulfo arias)     | 17P341068<br>UTM 931028  |
| M-7B  | Feria (col. Arnulfo arias)     | 17P341068<br>UTM 931028  |
| M-8A  | Hosp. Regional                 | 17P 340054<br>UTM 932274 |
| M-8B  | Hosp. Regional                 | 17P 340054<br>UTM 932274 |
| M-9A  | Centro (municipio de David)    | 17P342554<br>UTM 931935  |
| M-9B  | Centro (municipio de David)    | 17P342554<br>UTM 931935  |

### **3.5 MÉTODOS E INSTRUMENTOS DE INVESTIGACIÓN**

#### **3.5.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

El método ASTM D6520-06 (Reapproved2012) es el que se emplea para determinar trihalometanos (THM) en agua, por microextracción en fase sólida con el monitoreo de la fase de vapor (headspace,HS) y cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones (HS-SPME/GC-ECD).

Los analitos de interés tienen una mayor afinidad por el polímero absorbente de la fibra de SPME que por la fase acuosa o su headspace en el cual ellos residen.

Este procedimiento proporciona los extractos de las muestras que son aptas para el análisis cualitativo o cuantitativo por cromatografía de gases (GC).

Esta metodología proporciona el método general para SPME de los THM del headspace de una matriz acuosa. La extracción con el sorbente sólido se emplea como el paso inicial en la extracción de los analitos que se van a cuantificar o a monitorear. La detección se realiza empleando un detector de captura de electrones (ECD).

La determinación de los parámetros de temperatura, pH se realizó con un medidor impermeable (Modelo HQ40d Multimesstgerat mit LDO, Cond, pH Sensor y medidor de cloro residual).

##### **3.5.1.1. MATERIALES Y EQUIPO**

#### **Equipo analítico para la Extracción y Determinación de los trihalometanos (THMs):**

La extracción se llevó a cabo con un dispositivo de micro-extracción en fase sólida donde la fibra de sílica de 1 cm de longitud está cubierta con poli(dimetilsiloxano)/divinilbenceno (PDMS) PDMS/DVB, 65 µm de espesor, adecuado

para los analitos de interés: cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) y bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ).

Para determinar los THMs se empleó un cromatógrafo de gases (GC) HP 6890 Series, con detector de microcaptura de electrones ( $\mu\text{-ECD}$ ) de alta temperatura,  $\text{Ni}^{53}$ . La columna capilar empleada en el análisis fue es DB-624 (J & W Scientific, Folsom, CA, EE.UU.) [6%-cianopropilfenil-94%-poli(metilsiloxano), 30m x 0.32mm x 1.8  $\mu\text{m}$ ].

- Sistema de datos ChemStation.
- Puerto de inyección Split/Splitless. La inyección se realiza en modo Split (6:1) con el dispositivo de SPME.

#### **Equipo necesario para el desarrollo del ensayo**

- Holder de SPME para muestreo manual;
- Fibra de PDMS/DVB (polidimetilsiloxano/divinilbenceno), 65  $\mu\text{m}$ ;
- Linner para el puerto de inyección del GC, con el dispositivo de SPME;
- Septum para el puerto de inyección del GC;
- Transferpipeta. Pipetas de émbolo monocanal con la ergonomía óptima para prevenir lesiones por movimientos repetitivos (como el Síndrome RSI, Repetitive Strain Injury); de construcción robusta, manejo con una sola mano, posibilidad de esterilización en autoclave, alta precisión y la técnica Easy Calibration para una fiabilidad duradera; de lectura o pantalla digital para diferentes volúmenes, con émbolos resistentes a la corrosión vástago fino de pipeta para pipetear dentro de recipientes estrechos, resistente a los Rayos UV; de capacidades de 10, 20  $\mu\text{L}$
- Termómetro con división de escala de 2°C
- Plancha de calentamiento y agitación
- Balanza analítica
- Vial ámbar tapa a rosca, de 4mL de capacidad (nuevos o lavados de acuerdo con el procedimiento técnico "CM-PTSE-15 Método para el Lavado del material de vidrio", con tapa y septum de silicona blanca-PTFE;
- Varillas agitadoras magnéticas PTFE (Teflón), cilíndrica, de 10 \* 3mm;
- Cronómetro

### 3.5.1.2. PROCEDIMIENTO

#### DISEÑO METODOLÓGICO

##### A. Preparación de Curva de Calibración

Para la cuantificación de los trihalometanos en las muestras de agua analizadas se emplea la técnica de estandarización externa, que involucra la comparación de la respuesta del instrumento para la muestra con la respuesta de los analitos de interés de la calibración estándar. Los estándares de calibración se introducen al equipo cromatográfico empleando la misma técnica que se usa para correr las muestras.

Las áreas de los picos de las muestras se comparan con las áreas de los picos de los estándares; esta relación de la respuesta del detector a la concentración del analito en el estándar de calibración se le conoce como Factor de Respuesta  $R_f$ .

Las disoluciones de calibración se preparan enriqueciendo agua Tipo I, previamente filtrada en carbón activado con alícuotas de la solución stock. Se preparó 14 disoluciones para la curva de calibración, que cubren los rangos que van desde 1,3  $\mu\text{g/L}$  hasta 80  $\mu\text{g/L}$  de concentración, tomando como referencia la norma vigente por la EPA.

Se prepara una solución stock de 5 ppm (mg/L) de los THMs en metanol y por dilución a 2 mL con agua se preparan las disoluciones de calibración. En la **tabla 4** se observan los valores de concentración y volúmenes necesarios para la preparación de las disoluciones de calibración (**Ver anexo 2**).

**Tabla 4. Valores de concentración y volúmenes necesarios para la preparación de las disoluciones de calibración.**

| Solución de calibración | Concentración preparada de THM individual, de las soluciones de calibración, µg/L | Volumen necesario de la solución stock, µL |
|-------------------------|---|--|
| THM1                    | 1,3   | 0,5  |
| THM2                    | 2,0   | 0,8  |
| THM3                    | 4,0   | 1,6  |
| THM4                    | 5,0   | 2,0  |
| THM5                    | 6,0   | 2,4  |
| THM6                    | 8,0   | 3,2  |
| THM7                    | 10,0  | 4,0  |
| THM8                    | 15,0  | 6,0  |
| THM9                    | 25,0  | 10,0                                       |
| THM10                   | 35,0  | 14,0                                       |
| THM11                   | 50,0  | 20,0                                       |
| THM12                   | 65,0  | 26,0                                       |
| THM13                   | 80,0  | 32,0                                       |

Se analizan los datos y elaboran las curvas de calibración (**Ver anexo 2**), para cada uno de los trihalometanos, graficando la respuesta cromatográfica del detector de captura electrónica versus la concentración de cada una de las soluciones de trabajo. En la **Figura 8** se observa el comportamiento y la sensibilidad que tiene el instrumento para los trihalometanos en mención.

En la tabla 5 muestra los tiempos de retención para cada uno de los trihalometanos usados en la preparación de la curva de calibración. Las muestras de agua se analizan usando el mismo procedimiento y determinando la concentración de los analitos con el factor de respuesta obtenido del ajuste de la curva de calibración. Para los trihalometanos analizados la cuantificación se

realiza utilizando la ecuación de ajuste de la curva de calibración lineal (Ecuación 6).

$$y = mx + b \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde:

y: Respuesta del instrumento (área o altura del pico)

x: Concentración del analito de interés

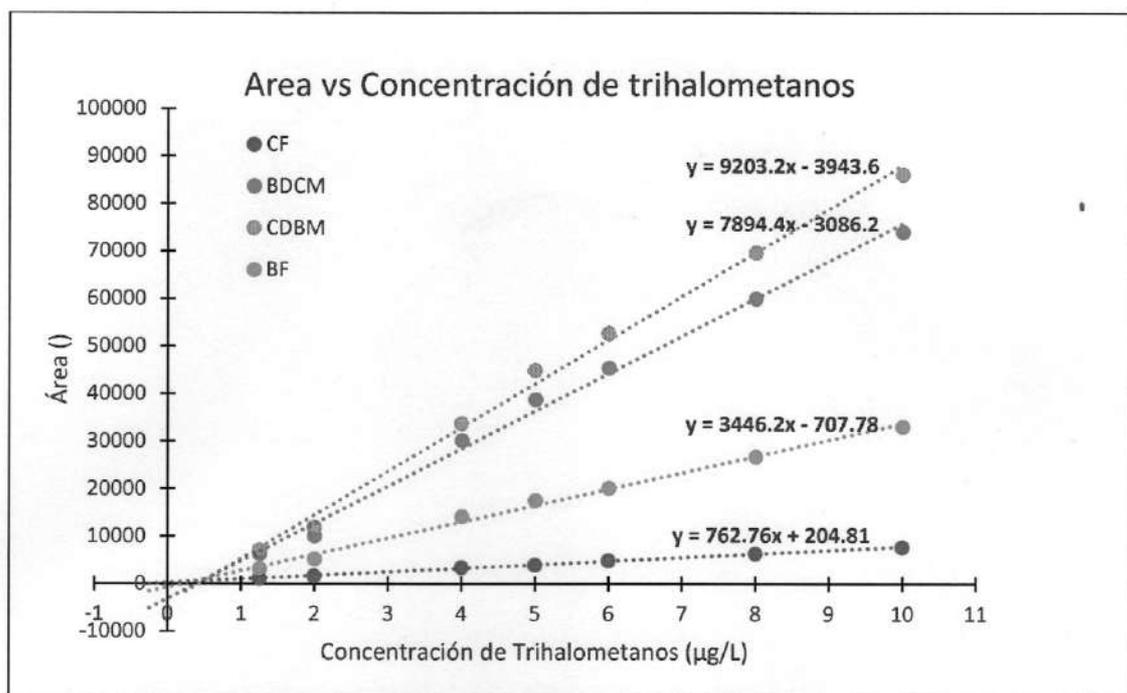
b: El intercepto de la curva de calibración para cada trihalometano

m: La pendiente de la curva de calibración para cada trihalometano

El cálculo del ajuste genera un coeficiente de determinación ( $r^2$ ) que es una medida de la calidad del ajuste de la ecuación de regresión, un valor de 1 indica un ajuste perfecto ( $r^2 \geq 0.9$ ).

**Tabla 5. Tiempos de retención de los patrones para la curva de calibración de los trihalometanos.**

|                                       | Concentración (ug/L) | RT (CF)<br>(min) | RT (BDCM)<br>(min) | RT (CDBM)<br>(min) | RT (BF)<br>(min) |
|---------------------------------------|----------------------|------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| P1                                    | 1,25                 | 1,54             | 2,37               | 3,58               | 5,12             |
| P2                                    | 2,00                 | 1,54             | 2,37               | 3,58               | 5,12             |
| P3                                    | 4,00                 | 1,54             | 2,37               | 3,58               | 5,12             |
| P4                                    | 5,00                 | 1,54             | 2,37               | 3,58               | 5,12             |
| P5                                    | 6,00                 | 1,54             | 2,37               | 3,58               | 5,13             |
| P6                                    | 8,00                 | 1,54             | 2,37               | 3,58               | 5,13             |
| P7                                    | 10,00                | 1,54             | 2,37               | 3,58               | 5,12             |
| P8                                    | 15,00                | 1,54             | 2,37               | 3,58               | 5,12             |
| P9                                    | 25,00                | 1,54             | 2,37               | 3,58               | 5,12             |
| P10                                   | 35,00                | 1,54             | 2,37               | 3,59               | 5,13             |
| P11                                   | 50,00                | 1,54             | 2,37               | 3,59               | 5,13             |
| P12                                   | 65,00                | 1,54             | 2,37               | 3,59               | 5,13             |
| P13                                   | 80,00                | 1,54             | 2,37               | 3,58               | 5,12             |
| <b>Promedio<br/>DESVEST<br/>CV, %</b> |                      | 1,54             | 2,37               | 3,58               | 5,12             |
|                                       |                      | 0,002            | 0,002              | 0,002              | 0,002            |
|                                       |                      | 0,117            | 0,099              | 0,060              | 0,033            |



**Figura 8. Curva de calibración mixta de los trihalometanos en estudio**

### **B. Extracción y Detección de los Trihalometanos de interés**

1. Se retiran las muestras de las zonas de almacenamiento y se proceden a su pretratamiento antes de la extracción de los analitos.
2. Se toma una alícuota de 2 ml de la muestra, previamente agitada, y se transfiere a un vial ámbar tapa a rosca de 4 ml, que contiene una varilla magnética de agitación, 0,6 g de cloruro de sodio (NaCl), que permite el efecto de salting out para ayudar la extracción del analito y 2 gotas de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para ajustar el pH ca. 2.
3. El vial que ahora contiene la muestra se coloca en el soporte para muestreo de SPME, el cual está sobre una placa de calentamiento a 30°C y permite el pre-equilibrio de la muestra por 10 min, con agitación constante. **(Ver Figura 9)**



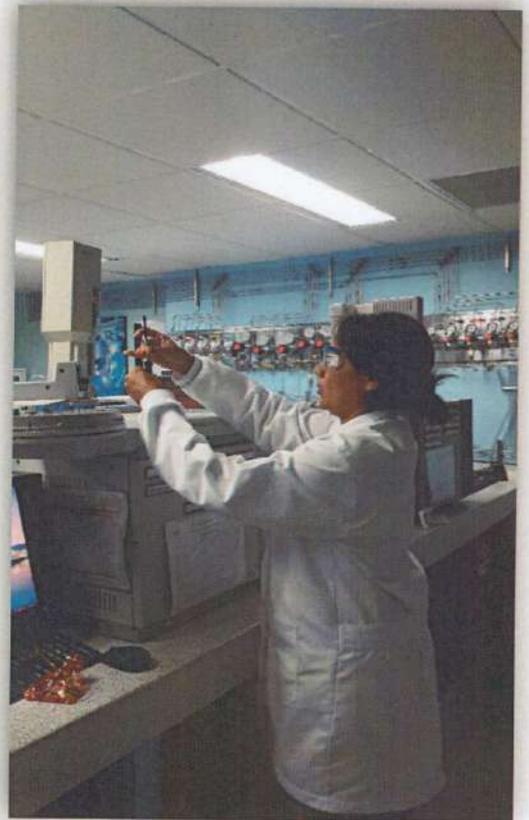
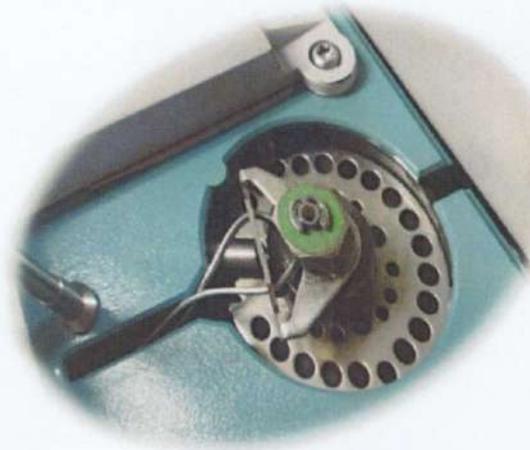
**Figura 9.** Montaje de un SPME

4. Una vez en equilibrio se introduce el eje del holder de SPME del septum, en el headspace de la muestra. Luego se deprime el émbolo manualmente y el recubrimiento de la fibra es entonces expuesto al headspace de la muestra. La fibra se mantiene expuesta al headspace de la muestra por 30min (**Ver Figura 9**)
5. Transcurrida la extracción, se retrae la fibra SPME en la cubierta protectora y se retira del vial.
6. Finalmente, se inyecta la cubierta a través del septum de GC/ECD y se deprime el embolo sobre el liner del puerto de inyección del cromatógrafo. De esta manera, los analitos se desorben en la columna. La fibra se mantiene expuesta por ca. 10 min tiempo después del cual se retrae la fibra y se retira del puerto de inyección. (**Ver Figura 10**).



**Figura 9.** Montaje de un SPME

4. Una vez en equilibrio se introduce el eje del holder de SPME del septum, en el headspace de la muestra. Luego se deprime el émbolo manualmente y el recubrimiento de la fibra es entonces expuesto al headspace de la muestra. La fibra se mantiene expuesta al headspace de la muestra por 30min (**Ver Figura 9**)
5. Transcurrida la extracción, se retrae la fibra SPME en la cubierta protectora y se retira del vial.
6. Finalmente, se inyecta la cubierta a través del septum de GC/ECD y se deprime el embolo sobre el liner del puerto de inyección del cromatógrafo. De esta manera, los analitos se desorben en la columna. La fibra se mantiene expuesta por ca. 10 min tiempo después del cual se retrae la fibra y se retira del puerto de inyección. (**Ver Figura 10**).



**Figura 10.** Desorción de analitos en la columna del Cromatógrafo de gases (GC/ECD)

### **3.6 TRATAMIENTO DE LA INFORMACIÓN**

#### **Análisis de datos:**

Se tabularon los datos en una matriz con el software SPSS de IBM ® versión 20 y Statistix 10. Los datos se presentaron en tablas y gráficos para su interpretación científica.

Para la comparación de la relación de la temperatura, pH y cloro residual con la concentración totales de trihalometanos se utilizó la prueba de regresión lineal múltiple al 95% de confianza y 5% de error. Estableciendo la ecuación del modelo, correlación de Pearson y bondad de ajuste de esta ecuación.

**ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS****4.1 IDENTIFICACIÓN DE TRIHALOMETANOS POR EL (GC/ECD)**

En los cromatogramas obtenidos en las diferentes muestras de agua potable (ver Anexo 4) se identificó la presencia del Cloroformo en todos los puntos del muestreo incluyendo la muestra en el punto 1 (agua cruda) lo que reafirma los resultados obtenidos en otras investigaciones siendo el trihalometano con mayor frecuencia de formación. A pesar de que en este punto del muestreo no se ha tratado el agua se encuentra presente el cloroformo, dato que llama la atención.

En la figura 12, se observan los cuatro trihalometanos presentes, ésta muestra de agua fue tomada en el centro de David y aunque sus concentraciones se encuentran en niveles por debajo de la norma establecida por la EPA, es prudente tomar en consideración este hecho y una posible relación con otros factores en esa área comercial.

Con relación a la figura 13, se observa el cromatograma del punto #7 (La Feria-Colegio Arnulfo Arias Madrid), la presencia de cloroformo, bromodichlorometano y el clorodibromometano, con valores por debajo de la norma establecida por la EPA, pero no menos importante, siendo así dos puntos del estudio que sirven para apoyarse y prestar atención a la causa de la formación de estos subproductos.

Cabe destacar de estas observaciones, que el orden de mayor frecuencia en presentarse en las muestras de agua de los trihalometanos es: Cloroformo > Bromodichlorometano > clorodibromometano > bromoformo; reafirmando este resultado el cual es citado en otros estudios de investigación (Gómez y Ordoñez, 2014).

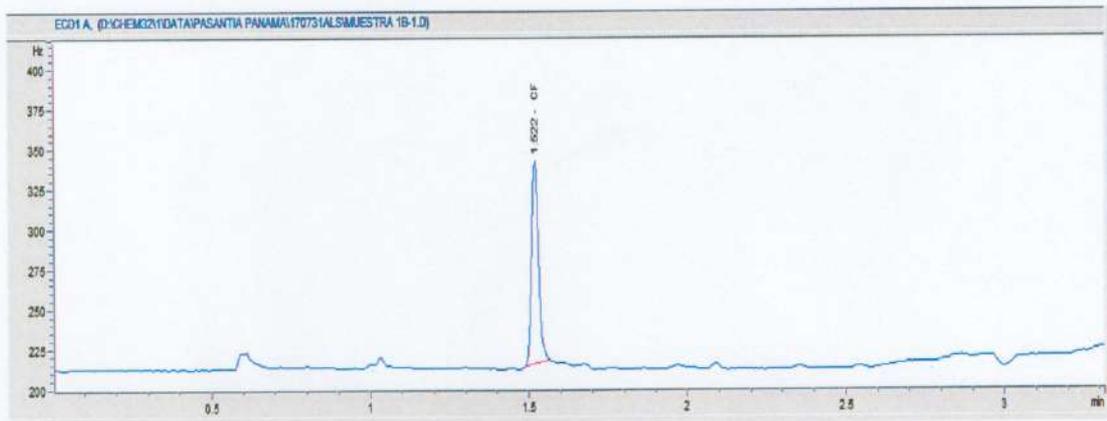


Figura 11. Cromatograma de muestra de agua cruda (Punto #1)

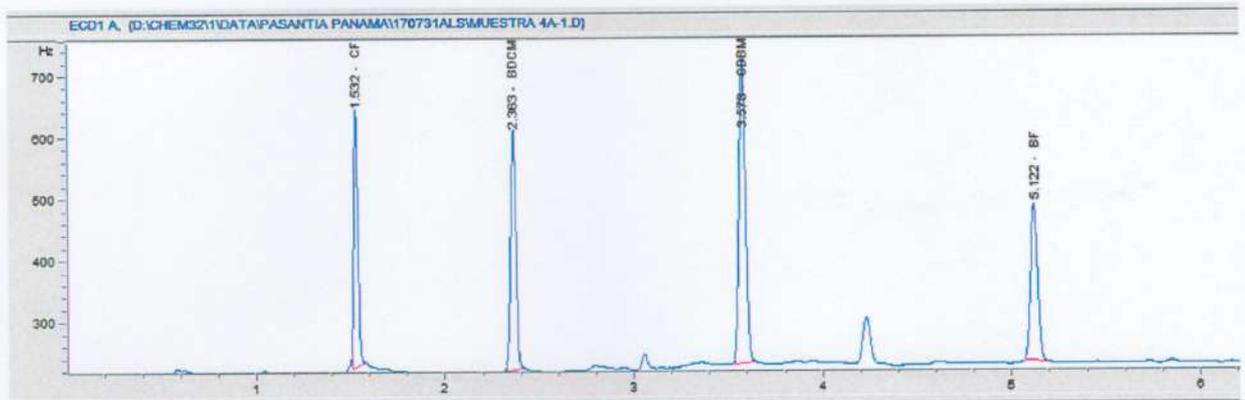


Figura 12. Cromatograma de la muestra de agua en el Centro de David- calle 6ta (Punto #4)

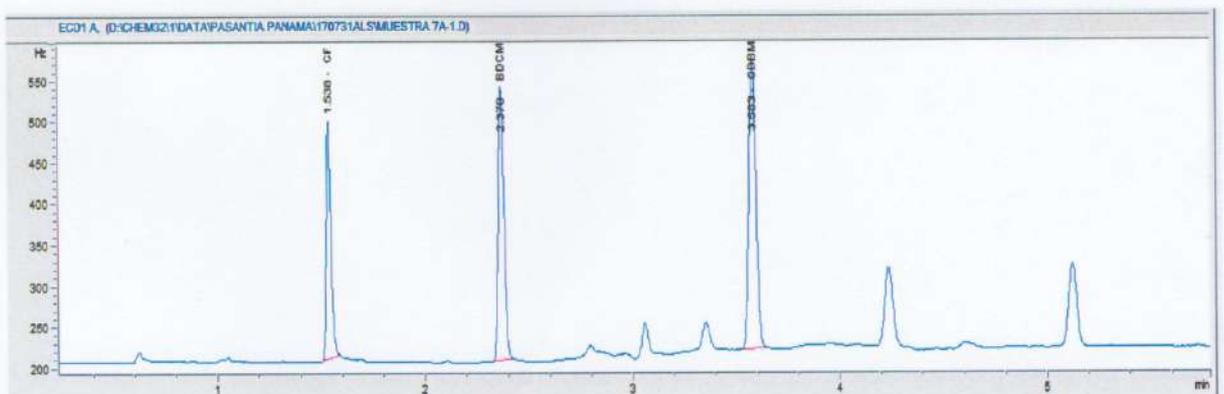


Figura 13. Cromatograma de la muestra de agua en la Feria (Punto #7)

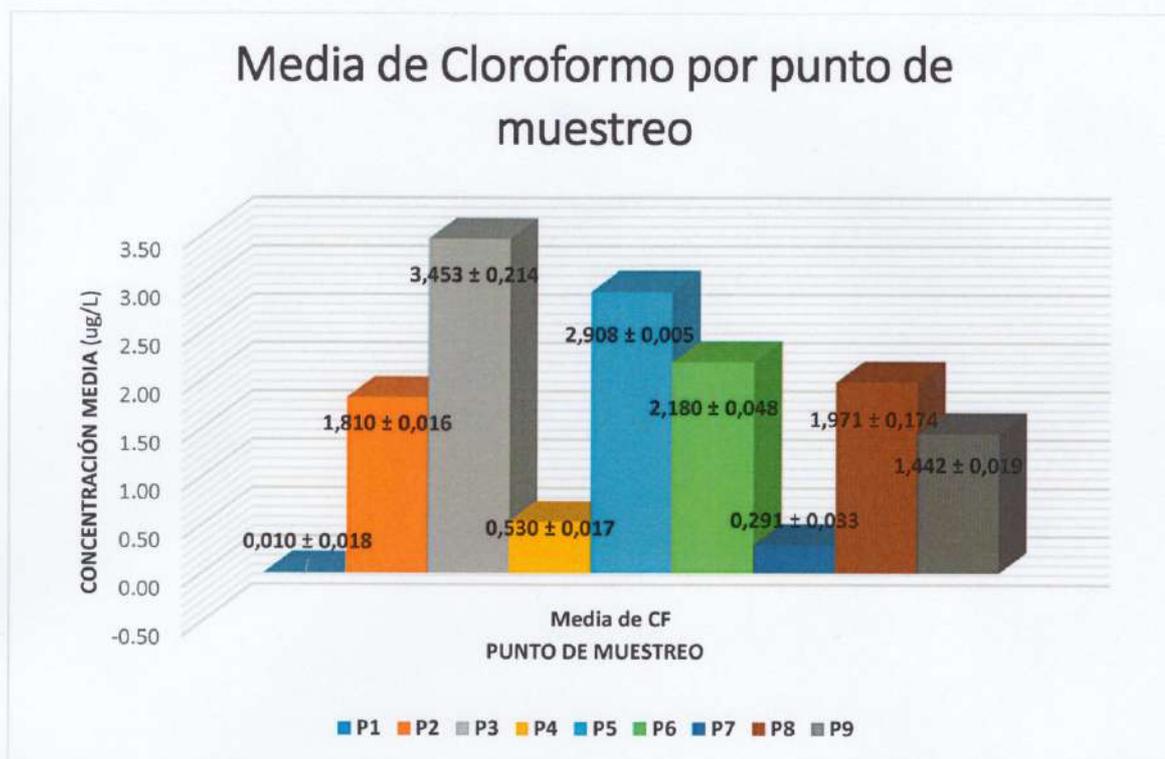
#### 4.2 CONCENTRACIONES CALCULADAS DE LOS TRIHALOMETANOS EN MUESTRAS DE AGUA PARA CONSUMO HUMANO

Para calcular la concentración de cada uno de los trihalometanos se utilizó la ecuación matemática que relaciona el área (o altura) de los picos detectados en el cromatograma, el intercepto y su pendiente mediante la ecuación:  $y = mx + b$ , y la desviación estándar para cada medida, lo que confirma de otros estudios, que el cloroformo es el trihalometano con mayor frecuencia en formarse con una media de 1,63 µg/L.

Tabla 6. Concentración calculada (µg/L) de las muestras de agua potable

| Puntos de Muestreo         | Concentración Promedio del CF (µg/L) | Concentración Promedio del BDCM (µg/L) | Concentración Promedio del CDBM (µg/L) | Concentración Promedio del BF (µg/L) | Conc. THMs Totales |
|----------------------------|--------------------------------------|--|--|--------------------------------------|--------------------|
| P1                         | 0,010 ± 0,018                        | -----                                  | -----                                  | -----                                | 0,010              |
| P2                         | 1,813 ± 0,016                        | 0,510 ± 0,007                          | -----                                  | -----                                | 2,320              |
| P3                         | 3,453 ± 0,214                        | 0,640 ± 0,009                          | -----                                  | -----                                | 4,090              |
| P4                         | 0,530 ± 0,017                        | 0,480 ± 0,002                          | 0,540 ± 0,006                          | 0,400 ± 0,010                        | 1,950              |
| P5                         | 2,908 ± 0,005                        | 0,760 ± 0,008                          | 0,480 ± 0,003                          | -----                                | 4,140              |
| P6                         | 2,180 ± 0,048                        | 0,610 ± 0,004                          | -----                                  | -----                                | 2,790              |
| P7                         | 0,291 ± 0,033                        | 0,470 ± 0,004                          | 0,510 ± 0,003                          | -----                                | 1,280              |
| P8                         | 1,971 ± 0,174                        | 0,580 ± 0,011                          | -----                                  | -----                                | 2,550              |
| P9                         | 1,442 ± 0,019                        | 0,550 ± 0,003                          | -----                                  | -----                                | 2,000              |
| <b>SUMATORIA DE MEDIAS</b> | <b>14,60</b>                         | <b>4.61</b>                            | <b>1.53</b>                            | <b>0.40</b>                          | <b>21,13</b>       |
| <b>Media</b>               | <b>1,63</b>                          | <b>0.58</b>                            | <b>0.51</b>                            | <b>0.40</b>                          | <b>2,35</b>        |
| <b>Desviación</b>          | <b>1,18</b>                          | <b>0,09</b>                            | <b>0,03</b>                            | <b>0,00</b>                          | <b>1,29</b>        |

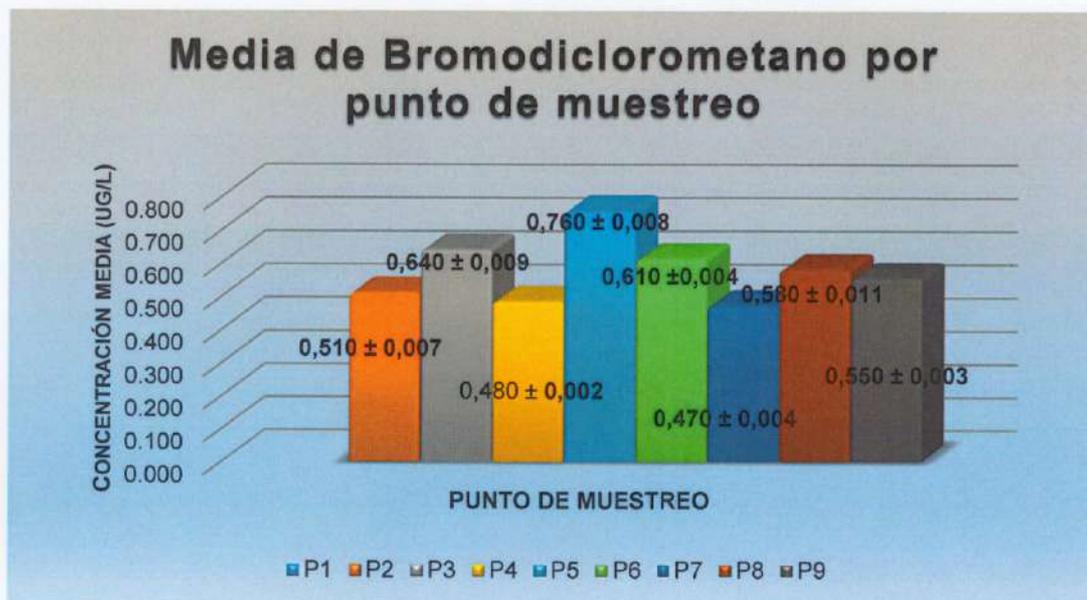
\* n = 2 (Réplicas en los puntos de muestreo)



**Figura 14.** Concentración de cloroformo en (µg/L) en los diferentes puntos de muestreo

Gráficamente, el Cloroformo fue el trihalometano encontrado en todos los puntos del muestreo, siendo los puntos #3, #5 y #6 (Las Lomas, Altamira, Pedregal y Hospital Regional respectivamente) con mayor concentración en las zonas estudiadas a pesar de que los niveles de cloroformo están por debajo de los niveles permitidos según la OMS lo cual apoya otros estudios similares realizados en otras investigaciones (Gómez y Ordoñez, 2014), donde los niveles de este trihalometano fueron de 3,453 µg/L, 2,908 µg/L y 2,180 µg/L respectivamente.

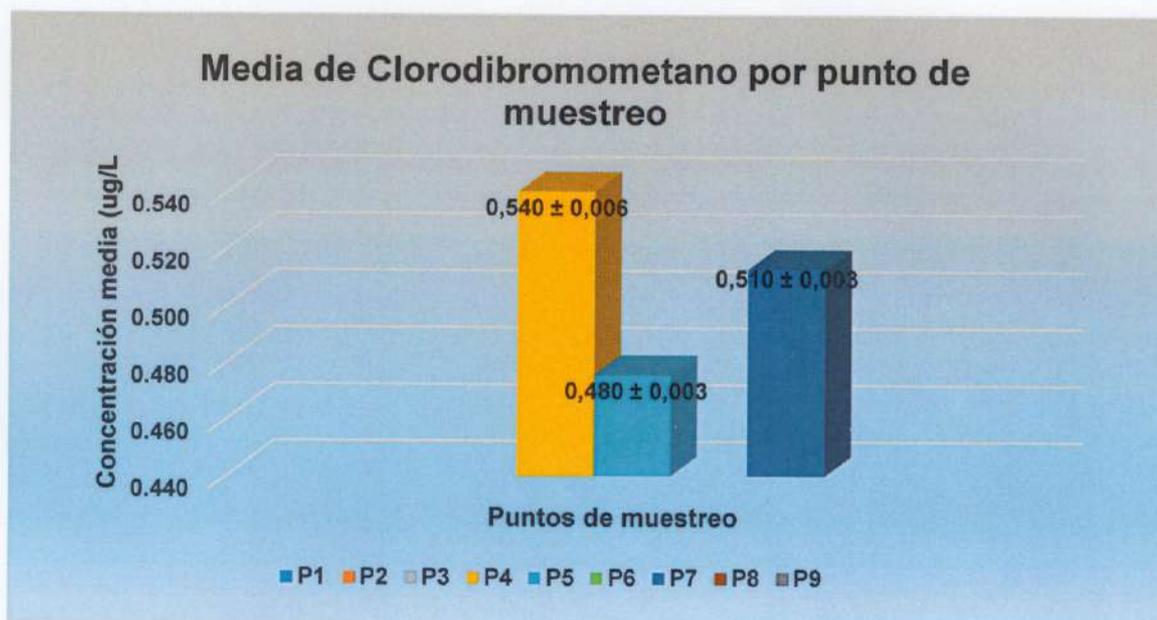
De estos datos llama la atención que son los puntos más alejados de la red de distribución y sus concentraciones fueron más elevadas, a pesar de que la media de trihalometanos fue de 1,63 µg/L, se encuentran sus valores por debajo de la norma establecida por la OMS (200µg/L).



**Figura 15.** Concentración de Bromodiclorometano en ( $\mu\text{g/L}$ ) en los diferentes puntos de muestreo

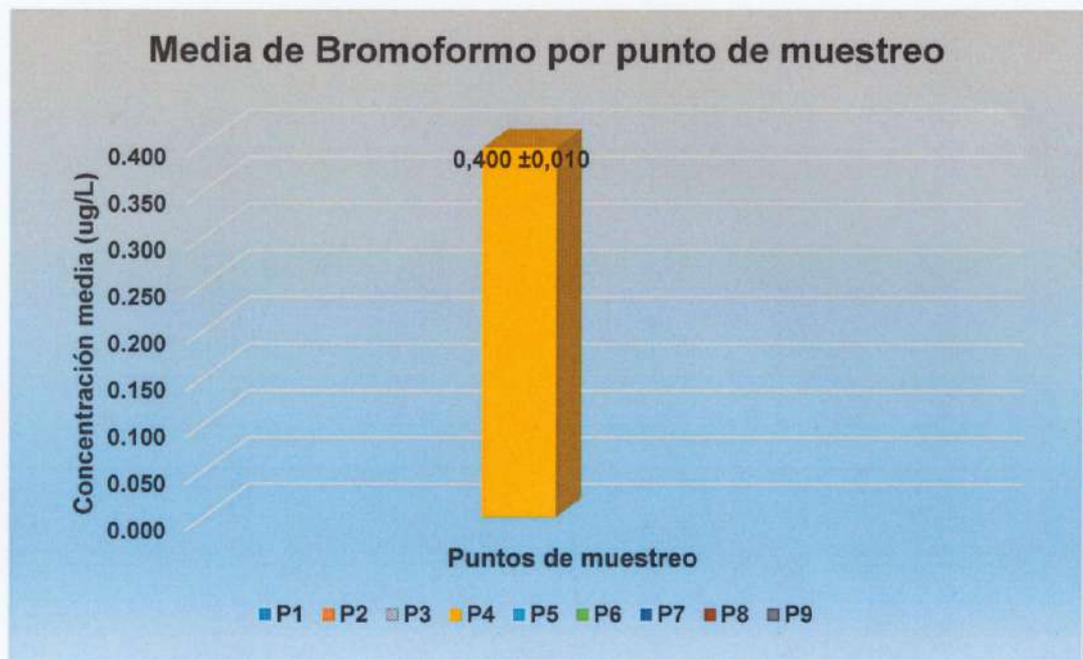
En la figura 15, se detectó el bromodiclorometano en ocho de los nueve puntos de muestreo (menos en el punto 1), la media de este trihalometano fue de  $0,58 \mu\text{g/L}$ , aunque sus valores están muy por debajo de los valores permitidos en agua potable por la OMS ( $60 \mu\text{g/L}$ ). Sin embargo, en comparación con los niveles de cloroformo se observan las siguientes características:

- En los mismos puntos de muestreo #3 y #5, Las Lomas y Altamira, hay mayor concentración de este trihalometano.
- Los niveles de concentraciones del cloroformo no se encuentran en toda la red de distribución con la misma concentración como se observa en el bromodiclorometano (en el bromodiclorometano oscilan entre  $0,470 \mu\text{g/L}$  y  $0,760 \mu\text{g/L}$ ).
- Las concentraciones del bromodiclorometano están por debajo de  $1.0 \mu\text{g/L}$ , en comparación con el cloroformo que se encuentran por arriba de  $1.0 \mu\text{g/L}$  en algunos puntos de la red de distribución,



**Figura 16.** Concentración de Clorodibromometano en (µg/L) en los diferentes puntos de muestreo

En la figura 16, se observa solo presencia del clorodibromometano en los puntos #4, #5 y #7 (David centro, Altamira y Feria respectivamente) aclarando que la media de este trihalometano fue de 0,51 µg/L en toda la red de distribución, por lo que se encuentran por debajo de la norma OMS (100 µg/L).



**Figura 17.** Concentración de Bromoformo en ( $\mu\text{g/L}$ ) en los diferentes puntos de muestreo.

En la figura 17, se observa que el bromoformo solo está presente en el punto #4 (David-centro) a pesar de que los niveles de bromoformo están por debajo de los límites permitidos (ver Anexo 4).

En relación con la ausencia del bromoformo, este resultado coincide con los informados en el estudio de Chang et al, 1996, ésta puede deberse a que las fuentes que abastecen a la planta potabilizadora provienen principalmente de aguas superficiales.

De manera general, observando los gráficos y los valores de las concentraciones de los cuatro trihalometanos se puede decir que el cloro residual presenta una mayor incidencia en la producción del cloroformo; ya que, en el bromodichlorometano, clorodibromometano y el bromoformo sus concentraciones todas están por debajo de  $1,0 \mu\text{g/L}$ .

Cabe resaltar que las muestras de agua para consumo humano que presentaron niveles de concentración por debajo de  $1,0 \mu\text{g/L}$  tenían de cloro residual de  $0,6 \text{ mg/L}$  y  $1,0 \text{ mg/L}$ .

### **4.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS VALORES OBTENIDOS**

Para la comparación de los trihalometanos en los puntos de muestreo, se comparó la normalidad con la prueba de Shapiro Wilk. Se aplicó la prueba de análisis de varianzas, ANOVA de un factor y la prueba de Duncan, todas al 95% de confianza y 5% de error en conjunto a la prueba de Scheffé de comparaciones múltiples que permita identificar los grupos homólogos de medias.

Para la validación de la hipótesis de investigación se utilizó la prueba T de una muestra contrastado con la concentración máxima permitida. Esta prueba tuvo un 95% de confianza y 5% de error.

#### **Criterios de aceptación de las hipótesis:**

- Se acepta la  $H_0$ , si la probabilidad de significancia es menor o igual a 0,05.
- Se acepta  $H_a$ , si la probabilidad de significancia es mayor de 0,05.

#### **4.3.1. Prueba de regresión lineal múltiple de parámetros fisicoquímicos con los trihalometanos en muestra de agua de consumo.**

##### **Hipótesis estadísticas:**

- $H_0$ : Los parámetros de pH, temperatura y cloro residual no influyen en la concentración de trihalometanos totales cuantificados en muestras de agua de consumo.
- $H_a$ : Los parámetros de pH, temperatura y cloro residual influyen en la concentración de trihalometanos totales cuantificados en muestras de agua de consumo.

Estadísticamente los parámetros de temperatura y pH no presentaron una relación directa de variabilidad con la producción de trihalometanos, por lo menos no, en el intervalo de tiempo que duro el muestreo.

Cabe resaltar que se identificó la presencia de los cuatro trihalometanos (Cloroformo, Bromodiclorometano, Clorodibromometano y Bromoformo) en las muestras de agua

para consumo humano y hubo unos valores de pH ligeramente ácidos en las muestras de agua (pH=6.46) en comparación con el resto de las muestras que oscilaban entre pH= 7.36 y pH= 7.55.

**Tabla 7. Prueba de regresión lineal múltiple de parámetros fisicoquímicos con los trihalometanos totales en muestra de agua de consumo**

| Modelo         | Coeficientes <sup>a</sup>      |            |                          |       |      |
|----------------|--------------------------------|------------|--------------------------|-------|------|
|                | Coeficientes no estandarizados |            | Coeficientes tipificados | t     | Sig. |
|                | B                              | Error tip. | Beta                     |       |      |
| (Constante)    | 10.970                         | 20.227     |                          | .542  | .611 |
| Temperatura    | -.173                          | .404       | -.193                    | -.428 | .687 |
| pH             | -.925                          | 1.502      | -.290                    | -.616 | .565 |
| Cloro residual | 2.749                          | .968       | .864                     | 2.841 | .036 |

a. Variable dependiente: Concentración de Trihalometanos totales

Con el 95% de confianza del modelo de regresión lineal múltiple el parámetro significativo con probabilidad de 0,036 es el cloro residual ( $p < 0,05$ ), en cambio los parámetros de temperatura y pH no influyen en la concentración de trihalometanos cuantificados en las muestras de agua para consumo. (Ver figura 18)

La ecuación del modelo de regresión que se ajusta al comportamiento de estas variables de estudio es  $Y = 10.97 + 2.75 (b_3)$ ; donde  $b_3$  es el cloro residual.

La correlación de las variables con la concentración fue de 0.80 y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0,64. La correlación indica el grado de asociación entre dos o más variables cuantitativas, se considera que la correlación es positiva y fuerte entre las variables cuando es mayor de 0,70. Entendiéndose que a medida que aumenta los valores del cloro residual aumenta la concentración de trihalometanos en las muestras de agua de consumo.

**Resumen del modelo**

| Modelo | R                 | R cuadrado | R cuadrado corregida | Error típ. de la estimación |
|--------|-------------------|------------|----------------------|-----------------------------|
| 1      | .797 <sup>a</sup> | .635       | .415                 | 1.02475                     |

a. Variables predictoras: (Constante), Cloro residual

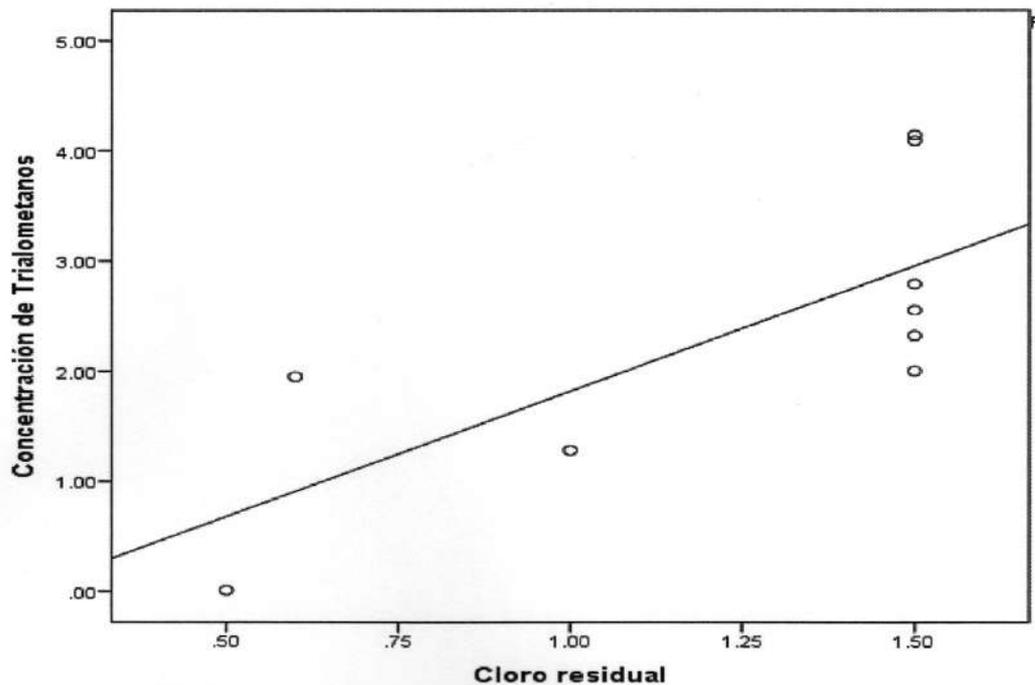
La bondad de ajuste del modelo regresión se establece con el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) corregida fue de 0,415, lo que equivale que el 41,5% de la variabilidad de la concentración de trihalometanos totales en las muestras de agua es explicada por el cloro residual y la diferencia restante 58,5% se debe a otros factores no considerados en el estudio.

Los resultados son concordantes con los estudios de Gómez y Ordóñez, 2014, al igual que por Pauzi et al, 2003, donde para el pH no se encontró correlación con respecto a la formación de cloroformo, bromodiclorometano y dibromoclorometano después de la cloración, el pH no presentó variaciones significativas, es decir, se mantuvo constante.

Para la temperatura no se encontró correlación con respecto a la formación de cloroformo, bromodiclorometano y dibromoclorometano después de la cloración, resultado que está de acuerdo con lo encontrado por Pauzi et al, 2003, donde se afirma que no existe correlación entre la temperatura y la formación de trihalometanos.

De todos los puntos de muestreo los que presentaron mayor concentración de trihalometanos totales fueron los puntos #3 y #5 pertenecientes a Las Lomas con 4,09  $\mu\text{g/L}$  y Altamira con 4,14  $\mu\text{g/L}$ , y donde ambos presentan 1,5  $\text{mg/L}$  de cloro residual, dato que es confirmado por el análisis estadístico que presenta una relación directa la producción de trihalometano con la cantidad de cloro residual.

En los puntos de muestreo #2, #6, #8 y #9 (Doleguita, Pedregal, Hospital Regional y Municipio de David respectivamente) se encontró que el cloroformo y el bromodiclorometano tenían concentraciones muy cercanas o parecidas entre sí y el cloro residual en todas ellas era de 1,5  $\text{mg/L}$ .



**Figura 18. Trihalometanos totales versus cloro residual**

Otro dato significativo en estos resultados es el punto #4 de muestreo donde se encuentran los cuatro trihalometanos, pero sus concentraciones son bien bajas (entre 0,40  $\mu\text{g/L}$  y 0,53  $\mu\text{g/L}$ ), y el cloro residual en este punto de muestreo es de 0,6 mg/L; lo que confirma más la estrecha relación entre la cantidad de cloro residual y la concentración de trihalometanos. Obviamente, existen otros factores y parámetros que inciden en esta producción.

El proceso de formación de los THMs se desarrolla por la interacción de las especies químicas derivadas de los humus presentes en el agua cruda y los halógenos.

La calidad inicial de las aguas (en el punto de extracción) es el principal determinante de la cantidad y el tipo de subproductos de la cloración generados, de modo que las aguas subterráneas con menor cantidad de precursores orgánicos requieren menos cantidad de cloro respecto a las aguas superficiales que darán niveles bajos de subproductos de la cloración (Villanueva et al., 2001; Freire et al., 2008 y Navalón et al., 2009).

**Tabla 8. Estadística de los niveles de trihalometanos en las muestras de aguas para consumo humano**

| Categoría           | Concentración de CF | Concentración de BDCM | Concentración de CDBM | Concentración de BF |
|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| N                   | 9                   | 8                     | 3                     | 1                   |
| <b>Media</b>        | <b>1,63</b>         | <b>0,58</b>           | <b>0,51</b>           | <b>0,40</b>         |
| Desviación estándar | 1,18                | 0,09                  | 0,03                  | -----               |
| Mínimo              | 0,01                | 0,47                  | 0,48                  | -----               |
| Máximo              | 3,45                | 0,76                  | 0,54                  | -----               |

Se obtuvo que la concentración media del cloroformo en las muestras de agua potable fue de 1,63 µg/L, con una desviación estándar de 1,18; donde es el valor mínimo es 0,01 y 3,45 es el valor máximo. La media de cloroformo representa el 52,2 % de la totalidad de trihalometanos totales contenidos en las muestras de agua. En el caso del bromodiclorometano la concentración media fue de 0,58 µg/L con una desviación estándar de 0,09; con un máximo de 0,76 y un mínimo 0,47; lo que representa el 18,6 % del total de las muestras de agua potable.

La concentración media del clorodibromometano fue de 0,51 µg/L y su desviación estándar de 0,03 (muy cercana a cero), indicando poca variación en las mediciones; con un máximo de 0,54 y un mínimo de 0,48, lo que representa el 16,4 % del total de las muestras.

Para el caso de la concentración media del bromoformo presenta el valor más bajo de los cuatro trihalometanos de 0,40 µg/L. La concentración media representa el 12,8 % de la totalidad de trihalometanos cuantificados en las muestras de agua de consumo.

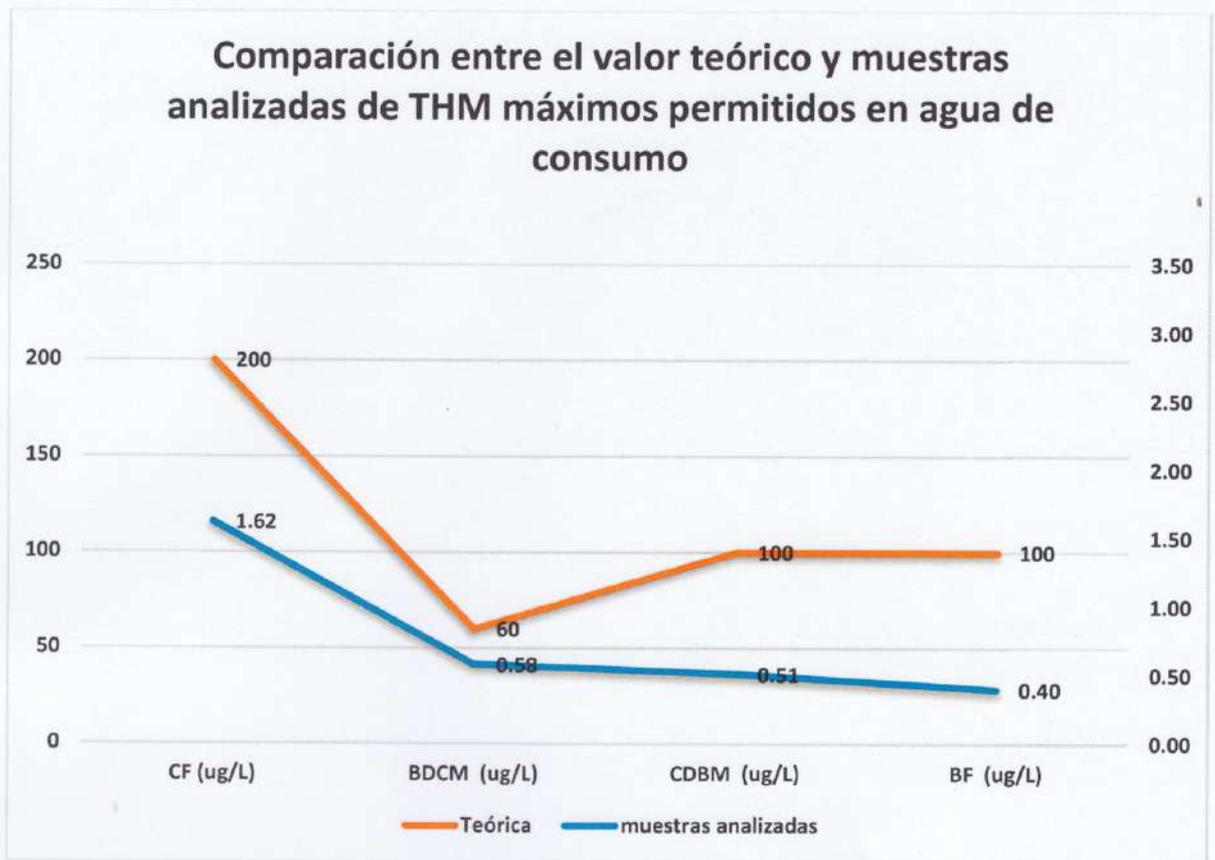
Los trihalometanos encontrados en las muestras de agua tienen una importancia, ya que presentan posibles efectos genotóxicos en la salud humana (EPA, 2000).



**Figura 19.** Producción de Trihalometanos totales

En la figura 19 se observa que en los puntos de muestreo #3, #5 y #6 que corresponden a los lugares Las Lomas (Garita de la ATTT), Altamira y Pedregal respectivamente son los que presentan los niveles más altos de concentración de trihalometanos. Cabe resaltar que a pesar de ser puntos distantes de la red de distribución sus valores de cloro residual son de 1.5 mg/L.

Como otro dato relevante es que en los puntos de muestreo #3 y #5, a pesar de que fueron los niveles con mayor concentración de trihalometanos total, solo estaban presente el cloroformo y el bromodiclorometano en el punto #3, y los trihalometanos totales fue de 4,09 µg/L en comparación con el punto #5 que se encontraban el cloroformo, el bromodiclorometano y el clorodibromometano con 4,14 µg/L; mientras que en el punto #4 que se encontraban los cuatro trihalometanos su concentración total fue de 1,95 µg/L. Lo que nos indica que el hecho de que se encuentren presentes los cuatro trihalometanos en ese punto de muestreo no necesariamente representa un nivel más alto que aquel punto del muestreo que solo tenía presente dos trihalometanos.



**Figura 20.** Comparación de los valores Teóricos de THMs máximos permitidos por la OMS y los valores de THMs encontrados en las aguas de consumo en la red de distribución de la planta potabilizadora de Algarrobos, David-Chiriquí; 2017.

En la figura 20 podemos observar que los cuatro THMs analizados en las muestras de agua potable se encuentran sus valores muy por debajo del valor máximo permisible, y la suma de los THMs totales fue de 2,35  $\mu\text{g/L}$ , lo permitido por la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (EPA) como valor máximo permisible para la sumatoria de los cuatro THMs es de 80  $\mu\text{g/L}$ .

De hecho, se ha observado una asociación positiva entre la concentración de los productos de la cloración y el riesgo de cáncer de vejiga, colon y recto (EPA, 1998). Sin embargo, de los cuatro trihalometanos analizados predomina con mayor concentración el cloroformo, dato frecuente en este tipo de análisis (Helte et al., 2021).

## PRUEBAS DE HIPÓTESIS

### 4.3.2. Prueba de Normalidad de los datos

- **Hipótesis estadísticas:**

Ho: Los datos de la concentración de trihalometanos totales están distribuidos normalmente.

Ha: Los datos de la concentración de trihalometanos totales no están distribuidos normalmente.

- **Criterios de aceptación de las hipótesis:**

- Se acepta la Ho, si la probabilidad de significancia es mayor o igual a 0,05.
- Se acepta Ha, si la probabilidad de significancia es menor de 0,05.

#### Shapiro-Wilk Normality Test

| Variable  | N | W      | P      |
|-----------|---|--------|--------|
| BDCM      | 8 | 0.9313 | 0.5281 |
| Bromoform | 1 | M      | M      |
| CDBM      | 3 | 0.9231 | 0.4633 |
| Cloroform | 9 | 0.9556 | 0.7515 |

La M se imprime cuando el tamaño de la muestra es menor que 3, o cuando los valores de una muestra son todos iguales

Para las pruebas de normalidad de Shapiro-Wilk con el 95% de confianza, se obtuvo que los valores del cloroformo, el clorodibromometano y el bromodiclorometano están por arriba de 0,05 por lo que se cumple la distribución normal para esos datos y se aplica análisis de varianza, sin embargo, no se puede decir lo mismo para el bromoformo porque el tamaño de la muestra fue menor de 3.

#### 4.3.3. Prueba de análisis de varianzas de la relación trihalometanos en muestra de agua de consumo por punto de muestreos.

##### Hipótesis estadísticas:

- Ho: Las medias de la concentración de trihalometanos totales no son iguales en los puntos de muestreo.
- Ha: Las medias de la concentración de trihalometanos totales son iguales en los puntos de muestreo.

##### Criterios de aceptación de las hipótesis:

- Se acepta la Ho, si la probabilidad de significancia es menor o igual a 0,05.
- Se acepta Ha, si la probabilidad de significancia es mayor de 0,05.

**Tabla 9. Prueba de análisis de varianzas de la relación trihalometanos totales en muestra de agua de consumo por punto de muestreos.**

##### ANOVA de un factor

| THT          |                   |    |                  |       |      |
|--------------|-------------------|----|------------------|-------|------|
|              | Suma de cuadrados | gl | Media cuadrática | F     | Sig. |
| Inter-grupos | 12.312            | 8  | 1.539            | 2.314 | .043 |
| Intra-grupos | 21.951            | 33 | .665             |       |      |
| Total        | 34.263            | 41 |                  |       |      |

Con el 95% de confianza se obtuvo una probabilidad de significancia de 0,043; por lo tanto, se acepta Ho, lo que indica que algunas de las medias de la concentración de trihalometanos totales no son iguales en todos los puntos de muestreo y por ende se aplica la prueba de comparación múltiple de Duncan, que nos ayuda a ubicar las medias de concentración que son iguales o muy parecidas entre sí.

THT

Duncan

| Puntos  | N | Subconjunto para alfa = 0.05 |        |        |
|---------|---|------------------------------|--------|--------|
|         |   | 1                            | 2      | 3      |
| Punto 1 | 2 | .0050                        |        |        |
| Punto 7 | 6 | .4250                        | .4250  |        |
| Punto 4 | 8 | .4888                        | .4888  |        |
| Punto 9 | 4 | 1.0000                       | 1.0000 | 1.0000 |
| Punto 2 | 4 | 1.1625                       | 1.1625 | 1.1625 |
| Punto 8 | 4 | 1.2775                       | 1.2775 | 1.2775 |
| Punto 5 | 6 |                              | 1.3833 | 1.3833 |
| Punto 6 | 4 |                              | 1.3925 | 1.3925 |
| punto 3 | 4 |                              |        | 2.0425 |
| Sig.    |   | .057                         | .151   | .117   |

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.

En esta prueba de Duncan se obtiene que hay tres grupos homogéneos o similares en las medias de concentración de trihalometanos, agrupados de la siguiente manera:

Grupo 1: que comprende los valores bajos en los puntos de muestreo #1, #7, #4.

Grupo 2: que comprende los valores intermedios de concentración de trihalometanos en los puntos de muestreo #5 y #6.

Grupo 3: que ubica los valores de la media más altos de concentración de trihalometanos siendo en los puntos de muestreo #5, #6 y #3.

Cabe mencionar que hay tres puntos de muestreo que son iguales y convergen en los tres grupos homogéneos como los son el punto de muestreo #9, #2 y #8.

Esta prueba de análisis de varianza indica que las medias son distintas por tanto las varianzas son distintas y muestra más clara la distribución de las medias de acuerdo con su homogeneidad o similitud.

#### 4.3.4. Prueba de Students para la comprobación de la hipótesis de investigación

##### Hipótesis estadísticas:

- **Ho:** Los niveles de trihalometanos están dentro de los valores establecidos por la norma EPA en el agua para consumo humano.
- **Ha:** Los niveles de trihalometanos están por encima de los valores establecidos por la norma EPA en el agua para consumo humano.

##### One-Sample T Test

Null Hypothesis:  $\mu \leq 80$

Alternative Hyp:  $\mu > 80$

| Variable | Mean   | SE     | 95% Conf Interval |        | T       | DF | P      |
|----------|--------|--------|-------------------|--------|---------|----|--------|
|          |        |        | Lower             | Upper  |         |    |        |
| THT      | 2.3478 | 0.4309 | 1.3541            | 3.3415 | -180.21 | 8  | 1.0000 |

Cases Included 9 Missing Cases 0

Con el 95% de confianza, se obtuvo una probabilidad de 1.00 se acepta la hipótesis nula (Ho) que confirma que los niveles de trihalometanos están dentro de los valores establecidos por la norma en el agua para el consumo humano. La media de la concentración de trihalometanos totales en las muestras de agua fue de 2,34  $\mu\text{g/L}$ , que al compararse con la concentración máxima de THM totales permitida por la Organización Mundial de la Salud es de 80  $\mu\text{g/L}$ .

---

## CONCLUSIONES

En este primer estudio exploratorio, para la determinación de subproductos halogenados en agua para consumo humano, como los Trihalometanos, se llega a las siguientes conclusiones:

1. El método de cuantificación por cromatografía de gases con detector de captura electrónica mostró ser adecuado para la detección y cuantificación de trihalometanos.
2. Se identificó la presencia de los cuatro trihalometanos en las muestras de agua potable, siendo el cloroformo el que se encontró presente en todos los puntos de muestreo en un 52,2 % del total de las muestras analizadas; lo que confirma otras investigaciones donde es el trihalometano más común en estos estudios.
3. Se identificó la presencia de los cuatro trihalometanos (CF, BDCM, CDBM, BF) en uno de los puntos de la red de distribución en el centro de David, aunque en niveles por debajo del límite máximo permitido.
4. De acuerdo con el análisis estadístico, la producción de trihalometanos no guarda una estrecha relación con las variables de pH y temperatura; sin embargo, con respecto al cloro residual si guarda una relación su presencia con la producción de trihalometanos.
5. De los cuatro trihalometanos el cloroformo se encuentra en mayor proporción siendo un 52.2% de los trihalometanos totales, seguido por el bromodiclorometano con un 18.6 % luego el clorodibromometano con 16,4 % y por último el bromoformo representando un 12,8 % de los trihalometanos totales; y la media fue de 2,35 µg/L.
6. En los puntos de muestreo #3 (Las Lomas), #5 (Altamira) y #6 (Pedregal) hubo una mayor concentración de trihalometanos totales.

7. Se concluye que los niveles de trihalometanos totales están dentro de los valores establecidos por la norma del Ministerio de Salud en Panamá (0,1 mg/L) y la norma EPA (80  $\mu\text{g/L}$ ) con relación al agua para consumo humano donde sus valores encontrados fueron de 2,35  $\mu\text{g/L}$ .

## RECOMENDACIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

El trabajo experimental descrito en esta memoria de investigación se considera como un primer acercamiento que sirva como guía a futuros investigadores para ampliar el mismo, ya que, durante el desarrollo de este, surgieron nuevas preguntas o retos que son necesarios abordar; y que sin duda alguna ayudaran en gran medida a darle seguimiento al parámetro de la calidad del agua potable de nuestra comunidad.

Entre ellos podemos mencionar:

1. La cantidad de materia orgánica presente en el agua cruda que puede variar su contenido durante las diferentes épocas del año (estación lluviosa, estación seca), lo que nos lleva a sugerir el análisis de carbono orgánico total (TOC).
2. Conocer la cantidad de cloro libre y residual que es colocado en la planta potabilizadora de agua de tal manera que se pueda hacer una relación entre el cloro y su variación durante toda la red de distribución.
3. Evaluar los momentos y horas en el día, en que se desinfecta con cloro el agua en la planta potabilizadora y de qué manera puede afectar el tiempo que se encuentra el cloro en los tanques de reserva de agua en la planta potabilizadora antes de su distribución.
4. Llama poderosamente la atención que, en un punto de la red de distribución del agua potable (centro), se detectó la presencia de los cuatro trihalometanos, aunque los niveles se encuentran por debajo de los límites permitidos, lo que nos lleva a la pregunta ¿Por qué solo en ese punto de toda la red de distribución de agua potable marco presencia de los cuatro trihalometanos? ¿A qué factores se deberá este comportamiento? Por lo que se recomienda ampliar cantidad de muestras y lugares de muestreo en toda la red de distribución para obtener datos concluyentes.

5. Se recomienda a las entidades encargadas de la salud de la población (MINSA, IDAAN) evaluar periódicamente los niveles de trihalometanos en diferentes épocas del año para así garantizar la calidad del agua potable y que se encuentre libre de estos compuestos halogenados.
6. Que exista una mayor disponibilidad y calidad de la información, así como de datos por parte del Instituto de Acueductos y Alcantarillados Nacional, de manera tal que pueda enriquecer y mejorar el trabajo de investigación para futuros proyectos en bien de la población panameña.

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mughal, FH. (1992). Chlorination of drinking water and cancer: a review. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology, Oncology* 11:287-292.
2. Boorman, G, Dellarco V, Dunnick J, Chapin R, Hunter S, Hauchman F, et al. (1999). Drinking water disinfection by-products: review and approach to toxicity evaluation. *Environ-Health Perspect* 17:107-207.
3. Clark R, Sivaganesan M. (1998). Predicting chlorine residuals and formation of THMs in drinking water. *J Envir Engrg* 10:124-1903.
4. U.S. Environmental Protection Agency. (1998). Primary drinking water regulations: disinfectants and disinfection by products notice of data availability. Washington DC: EPA.
5. Savitz D, Andrews K, Pastore L. (1995). Drinking water and pregnancy outcome in Central North Carolina. Source, amount and trihalomethane levels. *Environ Health Perspect* 6:103-592.
6. Villanueva CM, Kogenivas M, Grimalt JD. (2001). Cloración de agua potable en España y cáncer de vejiga. *Gac Sanit* 15:48-53.
7. Mei-Men Chen, et al. (1996). Determination of trihalomethanes in drinking water by solid phase microextraction and gas chromatography with electron captured detection. *Toxicological and farmaceutical chemistry*, 60:39-45.

8. Pizzino, Elio A. (2006). Determinación de Trihalometanos en aguas destinadas al consumo humano de la Ciudad de Mérida. Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela.
9. Gómez Sierra, Oscar E., Ordoñez Guerrero, Esteban M. (2014). Determinación de trihalometanos (thm's) en aguas tratadas de la ciudad de Pereira mediante cromatografía de gases por microcaptura de electrones.
10. Lee MR, Song YS, Hwang BH, Chou CC. (2000). Determination of amphetamine and methamphetamine in serum via headspace derivatization solid-phase microextracion- gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A.
11. T. Kraemer, H. H. Maurer. (1998). Determination of amphetamine, methamphetamine and amphetamine-derived designer drug or medicaments in blood and urine. Journal of Chromatography B 713. 163.
12. E. E. Stashenko, J. R. Martínez. (2011). Preparación de la muestra: un paso crucial para el análisis por GC-MS. Scientia Chromatographica 3(1):25-49 Instituto Internacional de Cromatografía.
13. Scheppers SA. (1999). Solid phase microextraction. A practical guide. New York: Marcel Dekker.
14. K. Luks-Betlej, D. Bodzek. (2002). Occurrence of Trihalomethanes, Particularly Those Containing Bromine, in Polish Drinking Waters. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 11, No. 3, 255-260.
15. Vallejo, O.; Beltrán, L.; Franco, P.; Montoya, C.; Alzate, E.; Reyes, H. (2015). Determinación de trihalometanos en aguas de consumo humano por

- microextracción en fase sólida- cromatografía de gases en Pereira, Colombia. Rev. Colombia. Quimica, 44 (1), 23-29.
16. O. E. Gómez; E. M. Ordoñez G. (2014). Determinación de trihalometanos (thm's) en aguas tratadas de la ciudad de Pereira mediante cromatografía de gases por microcaptura de electrones. Universidad Tecnológica de Pereira.
  17. Hernández S. C, L. González G, R. Armendáriz C, JM Caballero M., Ben-Charki El-Mousati N y Hardisson de la Torre A. (2011). Trihalometanos en aguas de consumo humano. Revista de Toxicología, vol. 28, núm. 2, pp. 109-114 Asociación Española de Toxicología Pamplona, España.
  18. Montero-Campos, V; Chinchilla-Montero, R; Coy Herrera, R; Agüero-Hernández, A; Jiménez-Antillón, J. Evaluación en el agua para consumo humano de subproductos de cloración y su relación como inductores de mutagénesis (mutaciones celulares). Tecnología en Marcha. Número Especial. Pág 22-29.
  19. C. Severiche-Sierra, M. Castillo-Bertel, P. Barreto-Martinez , H. Gonzalez-Garcia. (2013). Evaluación analítica para la determinación de trihalometanos totales en aguas tratadas por método cromatográfico. MOLEQLA. Revista química de la Universidad Pablo de Olavide. Número 10. Pág. 62-67.
  20. A. Sarmiento, M. Rojas, E. Medina, C. Olivet, J. Casanova. (2003). Investigación de trihalometanos en agua potable del Estado Carabobo, Venezuela. Gaceta Sanitaria, 17(2):137-43.
  21. V. Montero, R. Coy, J. Jiménez. (2013). Evaluación de Subproductos de Cloración y su efecto mutagénico en agua para consumo humano. CEQIATEC - CEQIATEC- CIPA. Instituto Tecnológico de Costa Rica.
  22. AWWA, (1971). "Water Quality and Treatment", Mc Graw-Hill Book Co., N. Y.

23. Laubusch, E. (1959). "How Safe is Your Chlorine Residual", Public Works Publications.
24. Cotruvo, J. (1981). "THMS in Drinking Water", Environmental, Science and Technology.
25. APHA-AWWA-WPCF, (1989). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17th edition.
26. Clark-Hammer-Viessman, (1977). "Water Supply and Pollution Control", 3rd edition.
27. EPA Method 501.1 (EPA-500 Series, November 1979) TITLE: The Analysis Of Trihalomethanes In Drinking Water By The Purge And Trap Method. METHOD #: 501.1.
28. Véliz U., Lucía L. (2014). "Propuesta de desinfección del agua de consumo diario por medio de lámparas de radiación ultravioleta (uv) en la comuna las rosas pertenecientes al cantón pallatanga de la provincia de chimborazo". Guayaquil – Ecuador.
29. Sánchez Zafra, A. (2008). Efectos de los trihalometanos sobre la salud Higiene y Sanidad Ambiental 8: 280-290.
30. Craun G, Bull R, Clark R, Clark R, Doull J, Marsh G, et al. Balancing chemical and microbial risk of drinking water disinfection. Part I. Benefits and potential risks. J Water SRTAqua 1994; 43:192-9.
31. Leidholdt R. (1982). Chlorine-Special Agent for disinfection water. Opflow. 8:1-7.
32. Boorman, G, Dellarco V, Dunnick J, Chapin R, Hunter S, Hauchman F, et al. (1999). Drinking water disinfection by-products: review and approach to toxicity evaluation. Environ Health Perspect; 107:207-17.

33. Kuivinen J, Johnson H. (1999). Determination of trihalomethanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas chromatography. *Water*; 33:1201-8.
34. Clark R, Sivaganesan M. (1998). Predicting chlorine residuals and formation of THMs in drinking water. *Water*; 30:1903-10.
35. Weisel C, Kim H, Haltmeier P, Klotz J. (1999). Exposure estimates to disinfection by-products of chlorinated drinking water. *Environ Health Perspect*. 107:103-10.
36. Savitz D, Andrews K, Pastore L. (1995). Drinking water and pregnancy outcome in Central North Carolina. Source, amount and trihalomethane levels. *Environ Health Perspect*; 103:592-6.
37. Villanueva CM, Kogevinas M, Grimalt JD. (2001). Cloración de agua potable en España y cáncer de vejiga. *Gaceta Sanitaria*;15: 48-53.
38. Saavedra F, Breto G. (1984). Una metodología para la medición de THMs presentes en agua potable (trabajo de ascenso). Valencia: Universidad de Carabobo.
39. U.S. Environmental Protection Agency. (1998). Primary drinking water regulations: disinfectants and disinfection by products notice of data availability. Washington DC: EPA.
40. Kuo W, Chiang T, Lo I, Lai J, Chan C, Wang J. (1997). VOC Concentration in Taiwan's household drinking water. *Sci Total Environ*; 208:41-7.
41. Calderón J, Capell C, Centrich F, Artazcoz L, González-Cabré M, Villalbí JR. (2002). Subproductos halogenados de la cloración en agua de consumo público. *Gaceta Sanitaria*; 16:241-3.

42. Lee K, Kim B, Hong J, Pyo H, Park S, Lee D. (2001). A study on the distribution of chlorination by-products (CBPs) in treated water in Korea. *Water*; 35:2861-72
43. Tumbas I, Dalmacija B, Tamas Z, Karlovic E. (1999). The effect of different drinking water treatment processes on the rate of chloroform formation in the reactions of natural organic matter with hypochlorite. *Water*; 33:3715-22.
44. Chang E, Chao S, Chiang P, Lee J. (1996). Effects of chlorination on THMs formation in raw water. *Environ Toxicol Chem*; 56:211-25.
45. Prieto A, Herrera L. (1993). Determinación de trihalometanos en el agua potable de Maracaibo. Maracaibo: Universidad del Zulia.
46. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA). (mayo de 2000). Environmental Protection Agency EPA. Recuperado el 30 de mayo de 2013 de <http://water.epa.gov/drink/agua/losninos.cfm>
47. Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR). (2005). Resumen de Salud Pública para Bromoformo y Dibromoclorometano, 2005.
48. Aggazzotti, G., Righi, E., Fantizzi, G., Biasotti, B. et al. (2004). Chlorination by-products (CBPs) in drinking water and adverse pregnancy outcomes in Italy. *Journal of Water and Health* 233-247.
49. Berdonces, J.L. (2008). La problemática del tratamiento del agua potable. *Medicina Naturista* 2(2): 69-75.
50. Calderón, J., Capell, C., Centrich, F., Artazcoz, L. et al. (2002). Subproductos halogenados de la cloración en el agua de consumo público. *Gaceta Sanitaria*. 16(3): 241-243.

51. Cloroformo. Documentación toxicológica profesional para el establecimiento del límite de exposición profesional. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. DLEP 26. 2007.
52. Dodds, L., King, W., Allen, A., Armson, A., Fell, D. & Nimrod, C. (2004). Trihalomethanes in Public Water Supplies and Risk of Stillbirth. *Epidemiology* 15(2): 179-186.
53. Nieuwenhuijsen, M., Martínez, D., Grellier, J., Bennett, J. et al. (2009). Chlorination Disinfection By-Products in Drinking Water and Congenital Anomalies: Review and Meta-Analyses. *Environmental Health Perspectives* 117(10): 1486-1493.
54. Nieuwenhuijsen, M., Smith, R., Golfinopoulos, S., Best, N., Bennett, J., Aggazzotti, G. et al. (2009). Health impacts of long-term exposure to disinfection by-products in drinking water in Europe: HIWATE. *Journal of Water and Health* 185-207.
55. Ochoa Barajas, H.A. (2004). Desinfectante y nuevas tecnologías utilizadas en el tratamiento del agua potable. Trabajo de investigación para optar por el título de especialista en Química Ambiental. (D.G. Ortíz, Ed.). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.
56. Pauzi Abdullah Md, Yew CH, bin Ramli MS. Formation, modeling and validation of trihalomethanes (THM) in Malaysian drinking water: a case study in the district of Tampin, Negeri Sembilan and Saback Bernam, Selangor, Malaysian. *ELSEVIER*. 2003; 37
57. Ríos, D. (2004.). Riesgos biológicos y subproductos de la desinfección en el agua bebida. Tesis de Maestría: Magíster en Ingeniería Ambiental, Universidad Oriental del Uruguay, Facultad de Ingeniería, Uruguay. Fuente original: Xie F. Yuefeng. *Disinfection By-Products in Drinking Water. Formation, Analysis and Control*. Lewis Publishers, 154 pp.

58. Sánchez Zafra, A. (2008). Efectos de los trihalometanos sobre la salud. *Higiene y Salud Ambiental* (8): 280-290.
59. Sánchez, L.D., Rodríguez, S., Escobar, J.C. & Torres, P. (2010). Modelación del cloro residual y subproductos de la desinfección en un sector piloto del sistema de distribución de agua potable de la ciudad de Cali. *Ingeniería y Competitividad* 12(1): 127-138.
60. Villanueva, C., Cantor, K., Cordier, S., Jaakkola, J., King, W., Lynch, C. et al. (2004). Disinfection By-products and Bladder Cancer: A pooled Analysis. *Epidemiology* 15, 357-367.
61. Villanueva, C., Cantor, K., Grimalt, J., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A. et al (2007). Bladder Cancer and Exposure to Water Disinfection By-Products through Ingestion, Bathing, Showering and Swimming in Pools. *American Journal of Epidemiology* 165(2): 148-156.
62. Panyapinyopol B, Kanokkantapong V, Maraba TF, Wattanachira S, Pavasant P (2005). Kinetics of trihalomethane formation from organic contaminants in raw water from the Bangkok water treatment plant. *J Environ Sci Health* 40:1453-1555.
63. Guay C, Rodriguez M, Serodes J (2005). Using ozonation and chloramination to reduce the formation of trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water. *Desalination* 176:229-240.
64. Singer PC (1995). Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Water Sci Technol* 40:25-30.
65. Hsu CH, Jeng WL, Chang RM, Chien LC, Han BC (2001). Estimation of potential lifetime cancer risks for trihalomethanes from consuming chlorinated drinking water in Taiwan. *Environ Res* 85:77-82.

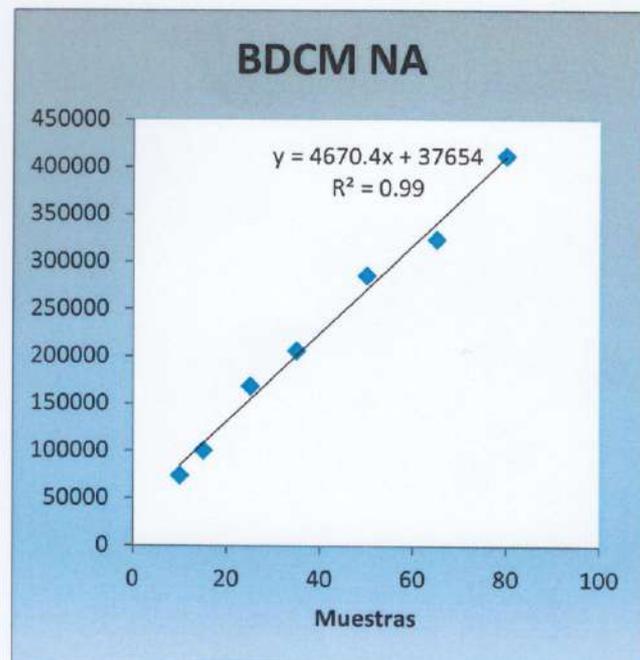
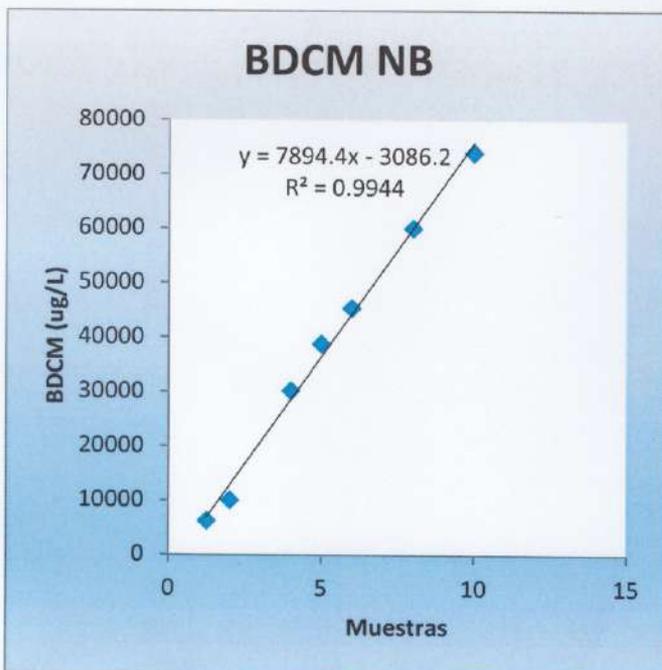
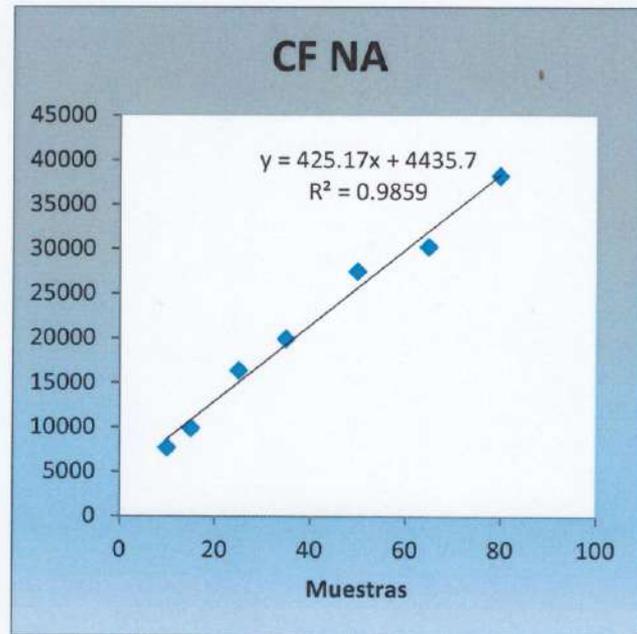
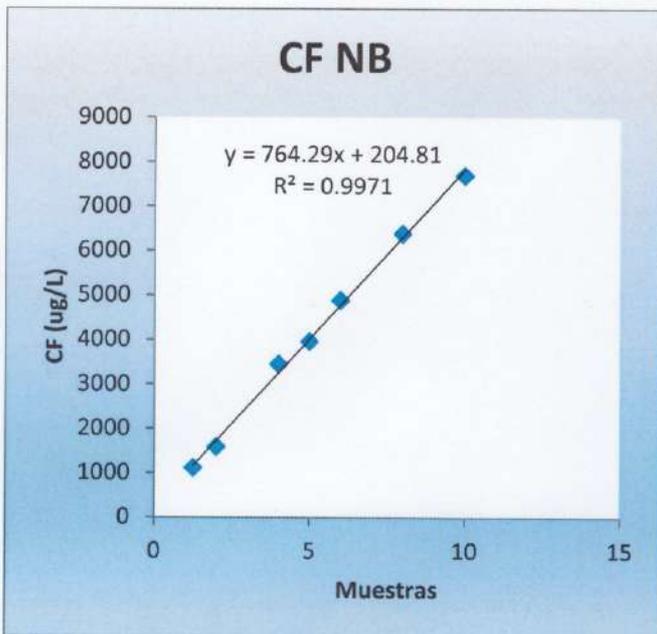
66. Lee KJ, Kim BH, Hong JE, Pyo HS, Park SJ, Lee DW (2001). A study on the distribution of chlorination by-products (CBPs) in treated water in Korea. *Water Res* 35:2816-2872.
67. King WD, Marrett LD, Woolcott CG (2000). Case-control study of colon and rectal cancers and chlorination by-products in treated water. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev* 9:813-818.
68. Richardson SD, Thruston AD, Rav-Acha C, Groisman L, Popilevsky I, Juraev O, Glezer V, McKague AB, Plewa MJ, Wagner ED (2003). Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide. *Environ Sci Technol* 37:3782-3793.
69. Nikolaou AD, Goffinopoulos SK, Arhonditsis GB, Kolovoyiannis V, Lekkas TD (2004). Modeling the formation of chlorination by-products in river waters with different quality. *Chemosphere* 55:409-420.
70. Toroz I, Uyak V (2005). Seasonal variations of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City. *Desalination* 176:127-141.
71. Gaceta Oficial N° 23, 942. Reglamento Técnico DGNTI-COPANIT 23-395-99. Agua, agua potable. Definiciones y Requisitos Generales.

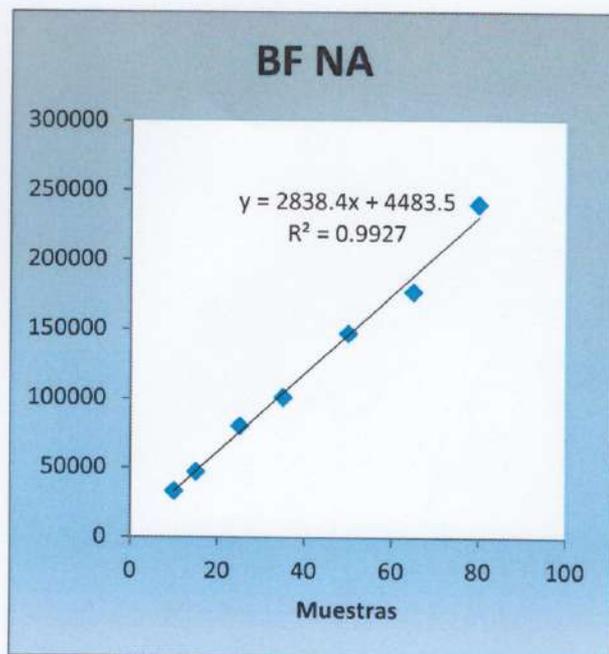
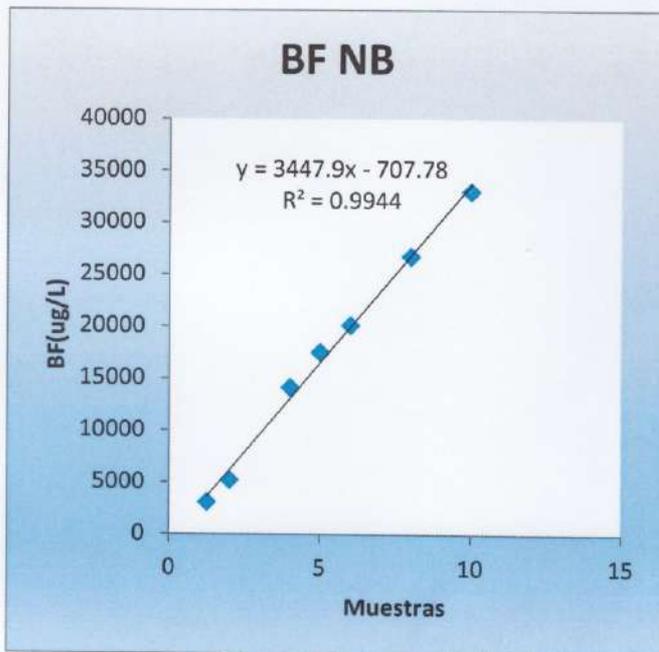
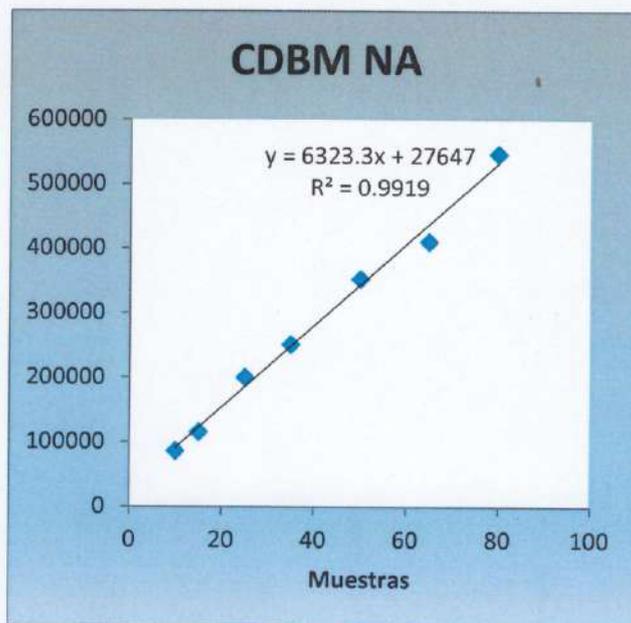
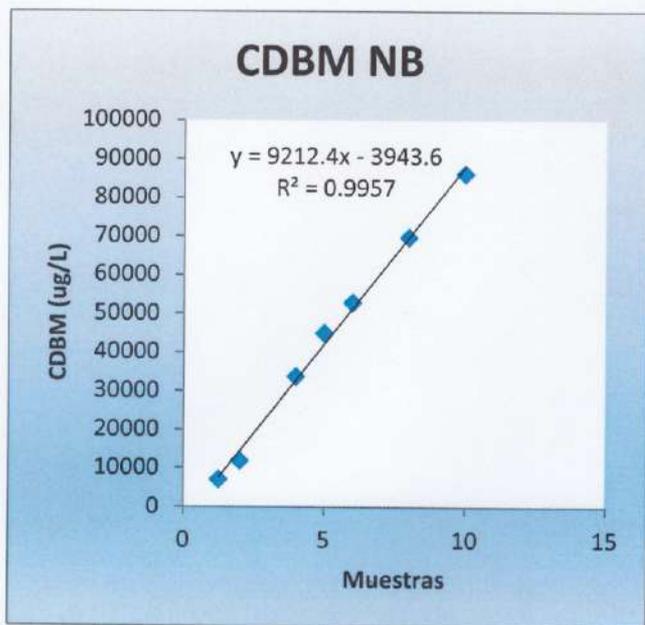
## ANEXO 1. Condiciones cromatográficas empleadas para el análisis de Trihalometanos

|   |  |
|---|--|
| <b>Cromatógrafo de gases (GC-04) HP 6890 Series (Hewlett-Packard, Palo Alto, California, EE.UU.), dotado con un detector de captura de electrones (ECD, Ni<sup>63</sup>).</b> |  |
| <b>Método: THMSPME</b>  |  |
| <b>Temperatura del Horno</b>  |  |
| - Temperatura Inicial   | 60 °C (0 min)  |
| - Programación  | @ 8 °C min <sup>-1</sup> hasta 130 °C (5 min)<br>@ 20 °C min <sup>-1</sup> hasta 220 °C (18 min) |
| <b>Inyector</b>   |  |
| - Temperatura del Inyector  | 250 °C   |
| - Gas de arrastre (carrier gas)   | Helio (AP)   |
| - Modo  | Flujo constante  |
| - Presión del gas de arrastre   | 28.17 psi  |
| - Flujo total   | 489 mL min <sup>-1</sup>   |
| - Flujo volumétrico   | 8 mL min <sup>-1</sup>   |
| - Flujo lineal  | 89 cm s <sup>-1</sup>  |
| <b>Inyección</b>  |  |
| - Modo de inyección   | Split  |
| - Relación de split   | 60:1   |
| - Flujo en la válvula del split   | 479 mL min <sup>-1</sup>   |
| - Volumen de inyección  | Dispositivo SPME   |
| <b>Detector</b>   |  |
| - Temperatura del detector  | 300 °C   |
| - Gas auxiliar (makeup gas)   | Argón/metano (mezcla UP 10%)   |
| - Flujo volumétrico   | 30 mL min <sup>-1</sup>  |
| - Tiempo total de corrida   | 36.25 min  |

**Fuente:** Manual del Laboratorio CROM-MASS. Método para el análisis de Trihalometanos (THM) en agua por microextracción en fase sólida en modo headspace (HS-SPME) y Cromatografía de gases. Universidad Industrial de Santander.

## ANEXO 2. Curva de Calibración de los Patrones de THMs

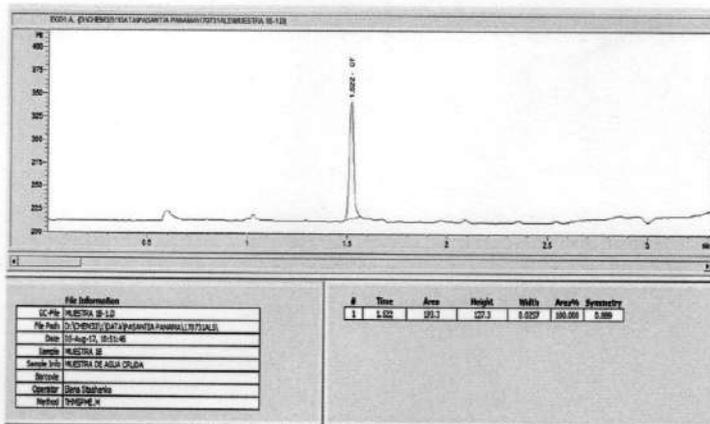




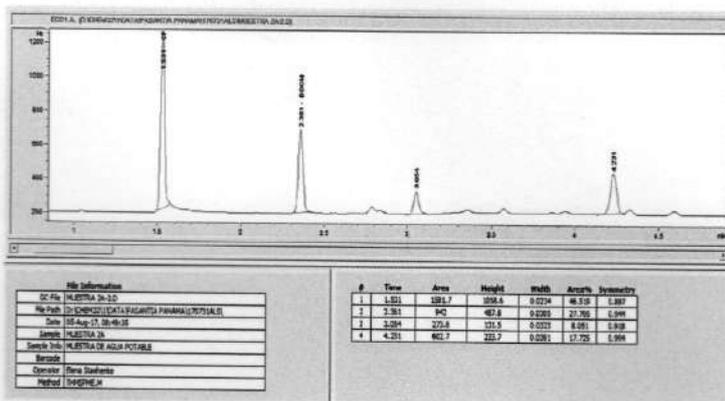
### Anexo 3. Clave de las muestras de agua potable y sus características

| Muestras | Lugar                          | Hora       | Temp. de la muestra (°C) | pH   | Cloro residual | Coordenadas              |
|----------|--------------------------------|------------|--------------------------|------|----------------|--------------------------|
| 1 A      | Toma de agua cruda (río david) | 10:00 a.m. | 24.2                     | 7.94 | Menor 0.6      | 17P342754<br>UTM 948360  |
| 1 B      | Toma de agua cruda (río david) | 10:00 a.m. | 24.2                     | 7.94 | Menor 0.6      | 17P342754<br>UTM 948360  |
| 2 A      | Doleguita                      | 11:05 a.m. | 25.5                     | 7.42 | 1.5            | 17P342623<br>UTM 933679  |
| 2 B      | Doleguita                      | 11:05 a.m. | 25.5                     | 7.42 | 1.5            | 17P342623<br>UTM 933679  |
| 3 A      | Las lomas (tránsito)           | 11:22 a.m. | 25.9                     | 7.36 | 1.5            | 17P345330<br>UTM 932233  |
| 3 B      | Las lomas (tránsito)           | 11:22 a.m. | 25.9                     | 7.36 | 1.5            | 17P345330<br>UTM 932233  |
| 4 A      | Centro de david (alm. América) | 11:38 a.m. | 28.6                     | 6.46 | 0.6            | 17P343235<br>UTM 931679  |
| 4 B      | Centro de david (alm. América) | 11:38 a.m. | 28.6                     | 6.46 | 0.6            | 17P343235<br>UTM 931679  |
| 5 A      | Altamira                       | 11:55 a.m. | 28.1                     | 7.42 | 1.5            | 17P 343772<br>UTM 929210 |
| 5 B      | Altamira                       | 11:55 a.m. | 28.1                     | 7.42 | 1.5            | 17P 343772<br>UTM 929210 |
| 6 A      | Pedregal                       | 12:13 p.m. | 27.4                     | 7.55 | 1.5            | 17P 342104<br>UTM 925649 |
| 6 B      | Pedregal                       | 12:13 p.m. | 27.4                     | 7.55 | 1.5            | 17P 342104<br>UTM 925649 |
| 7 A      | Feria (col. Arnulfo arias)     | 12:40 p.m. | 28.5                     | 6.96 | 1.0            | 17P341068<br>UTM 931028  |
| 7 B      | Feria (col. Arnulfo arias)     | 12:40 p.m. | 28.5                     | 6.96 | 1.0            | 17P341068<br>UTM 931028  |
| 8 A      | Hosp. Regional                 | 12:55 p.m. | 26.2                     | 7.47 | 1.5            | 17P 340054<br>UTM 932274 |
| 8 B      | Hosp. Regional                 | 12:55 p.m. | 26.2                     | 7.47 | 1.5            | 17P 340054<br>UTM 932274 |
| 9 A      | Centro (municipio de david)    | 1:19 p.m.  | 26.5                     | 7.58 | 1.5            | 17P342554<br>UTM 931935  |
| 9 B      | Centro (municipio de david)    | 1:19 p.m.  | 26.5                     | 7.58 | 1.5            | 17P342554<br>UTM 931935  |

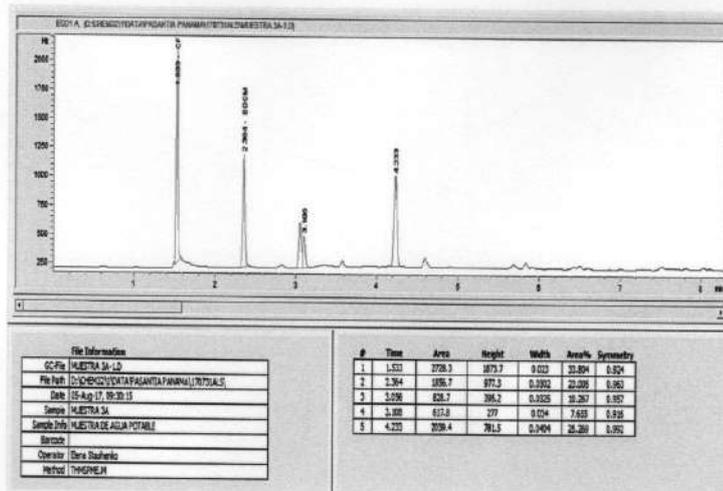
**Anexo 4. Cromatogramas para la determinación de Trihalometanos en muestras reales de agua potable de la ciudad de David**



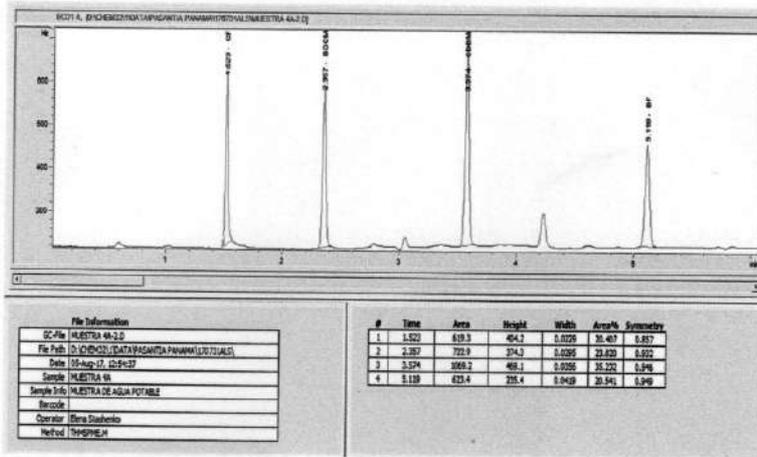
**Cromatograma 1. Muestra del punto 1 en la red de distribución de agua potable (Agua Cruda)**



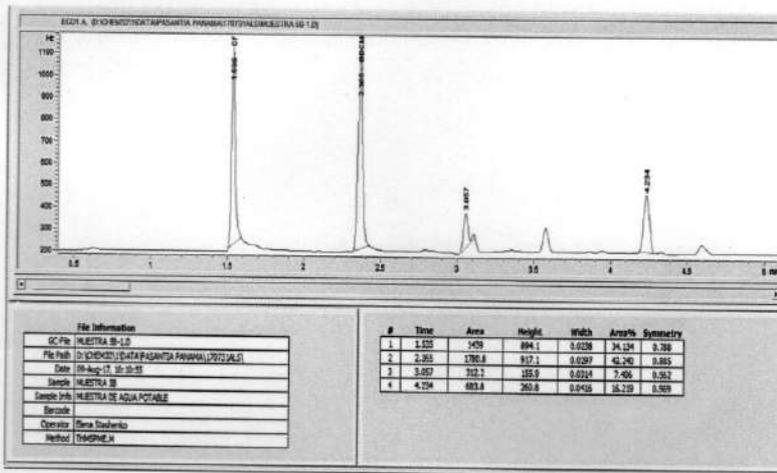
**Cromatograma 2. Muestra del punto 2 en la red de distribución de agua potable (Doleguita)**



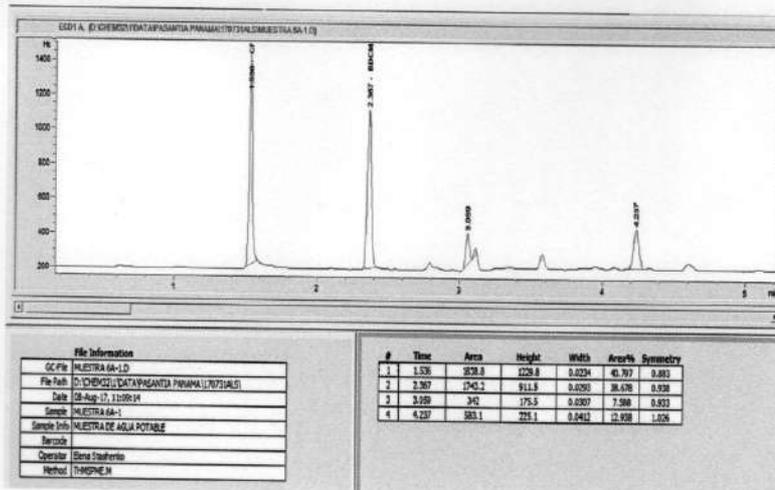
**Cromatograma 3. Muestra del punto 3 en la red de distribución de agua potable (Las Lomas)**



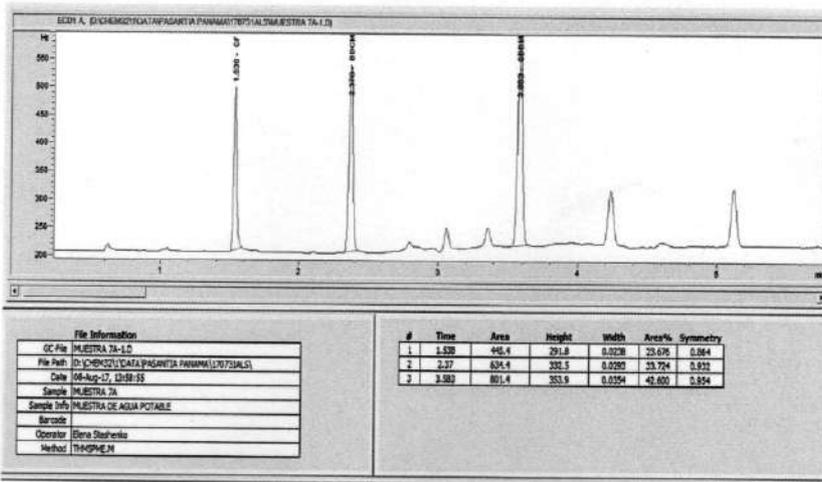
**Cromatograma 4. Muestra del punto 4 en la red de distribución de agua potable (David centro-Calle 6ta)**



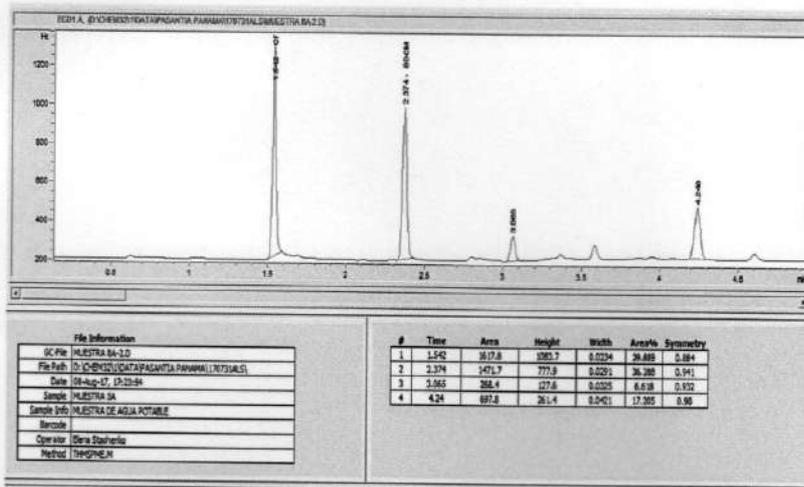
**Cromatograma 5. Muestra del punto 5 en la red de distribución de agua potable (Altamira)**



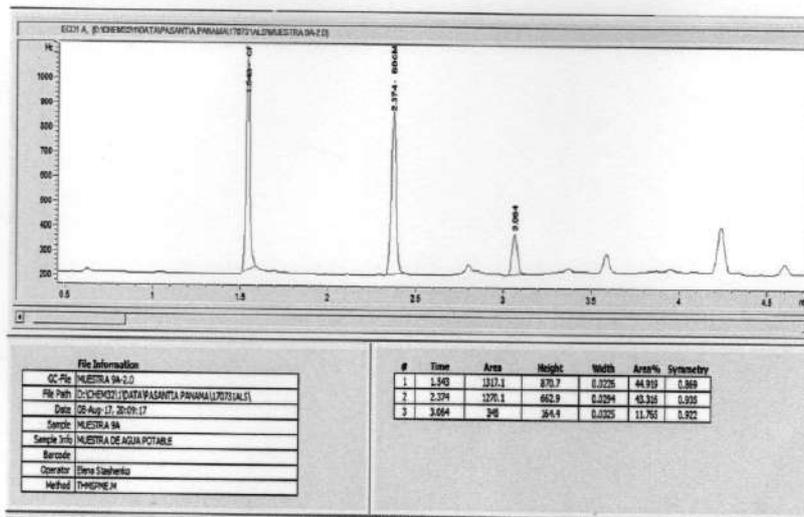
**Cromatograma 6. Muestra del punto 6 en la red de distribución de agua potable (Pedregal-Escuela)**



**Cromatograma 7. Muestra del punto 7 en la red de distribución de agua potable (Feria-Colegio Arnulfo Arias Madrid)**



**Cromatograma 8. Muestra del punto 8 en la red de distribución de agua potable (Hospital Regional)**



**Cromatograma 9. Muestra del punto 9 en la red de distribución de agua potable (Municipio de David)**

**Anexo 5. Valores Máximos Permitidos para el agua potable por la norma del Ministerio de salud en Panamá**

| <b>VALOR MÁXIMO PERMITIDO DE LAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS INORGÁNICAS PARA EL AGUA POTABLE</b> |                                     |                          |
|--|-------------------------------------|--------------------------|
| <b>CARACTERÍSTICAS</b>   | <b>VALOR MÁXIMO PERMITIDO(mg/L)</b> | <b>OBSERVACIONES</b>     |
| Alcalinidad  | 120,00                              | Como carbonato de calcio |
| Aluminio   | 0,20                                |                          |
| Antimonio  | 0,005                               |                          |
| Arsénico   | 0,01                                |                          |
| Bario  | 0,7                                 |                          |
| Cadmio   | 0,003                               |                          |
| Cianuro  | 0,001                               |                          |
| Cloro Residual <sup>(1)</sup>  | 1,5                                 | Valor mínimo 0,8 mg/L.   |
| Cloruro  | 250,00                              |                          |
| Cobre  | 1,00                                |                          |
| Cromo  | 0,05                                |                          |
| Dureza Total   | 100,00                              | Como carbonato de calcio |
| Fluoruro   | 1,00                                |                          |
| Hierro   | 0,30                                |                          |
| Manganeso  | 0,1                                 |                          |
| Mercurio   | 0,001                               |                          |
| Molibdeno  | 0,07                                |                          |
| Níquel   | 0,02                                |                          |
| Nitrato  | 10,00                               |                          |
| Nitrito  | 1,00                                |                          |
| Plata  | 0,05                                |                          |
| Plomo  | 0,01                                |                          |
| Selenio  | 0,01                                |                          |
| Sodio  | 200,00                              |                          |
| Sólidos Disueltos Totales  | 500,00                              |                          |
| Sulfato  | 250,00                              |                          |
| Zinc   | 5,00                                |                          |

**Anexo 6. Valores Máximos permitidos para características Químicas Orgánicas en el agua potable**

| <b>VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS PARA LAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS ORGÁNICAS EN EL AGUA POTABLE</b> |                                    |                      |
|--|------------------------------------|----------------------|
| <b>CARACTERÍSTICAS</b>   | <b>VALOR MÁXIMO PERMITIDO mg/L</b> | <b>OBSERVACIONES</b> |
| DETERGENTES  | 0,2                                |                      |
| TRIHALOMETANOS   | 0,1                                |                      |
| COMPUESTO FENOLICOS  | 0,001                              |                      |
| PLAGUICIDAS  |                                    |                      |
| HIDROCARBUROS  |                                    |                      |
| PCB (Bifenilos Policlorados)   |                                    |                      |

**ANEXO 7.** Matriz con los valores de los parámetros y media de las concentraciones de los trihalometanos en los diferentes puntos de muestreo.

| <b>Puntos de Muestreo</b> | <b>Media de Temperatura °C</b> | <b>Media del pH</b> | <b>Media del Cloro residual</b> | <b>Concentración de Trihalometanos totales (µg/L)</b> | <b>Media de CF (µg/L)</b> | <b>Media BDCM (µg/L)</b> | <b>Media CDBM (µg/L)</b> | <b>Media de BF (µg/L)</b> |
|---------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------------------|---|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| P1                        | 24.2                           | 7.94                | 0.6                             | 0,01  | 0.01                      | -----                    | -----                    | -----                     |
| P2                        | 25.5                           | 7.42                | 1.5                             | 3.10  | 1.81                      | 0.46                     | -----                    | -----                     |
| P3                        | 25.9                           | 7.36                | 1.5                             | 5.39  | 3.45                      | 0.63                     | -----                    | -----                     |
| P4                        | 28.6                           | 6.46                | 0.6                             | 1.96  | 0.53                      | 0.48                     | 0.55                     | 0,39                      |
| P5                        | 28.1                           | 7.42                | 1.5                             | 4.34  | 2.91                      | 0.76                     | 0.48                     | -----                     |
| P6                        | 27.4                           | 7.55                | 1.5                             | 3.42  | 2.17                      | 0.61                     | -----                    | -----                     |
| P7                        | 28.5                           | 6.96                | 1                               | 1.48  | 0.29                      | 0.47                     | 0.51                     | -----                     |
| P8                        | 26.2                           | 7.47                | 1.5                             | 3.20  | 1.97                      | 0.59                     | -----                    | -----                     |
| P9                        | 26.5                           | 7.58                | 1.5                             | 2.63  | 1.44                      | 0.55                     | -----                    | -----                     |