

VALORACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN AGUA DE RED Y RÍO DE LA PROVINCIA DE ENTRE RÍOS

Machin, Vanesa K; Almeida, María L.; Vera, María C.; Cinto, Florencia; Genaro, María V.; Tesouro, Ramiro A.

Facultad de Bromatología Universidad Nacional de Entre Ríos

E-mail: gcms@fb.uner.edu.ar

RESUMEN

Los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) son sustancias de bajo punto de ebullición, cuyos efectos sobre la salud pueden variar mucho, desde un alto grado de toxicidad hasta ausencia de efectos conocidos.

La presencia de COVs en agua potable está legislada por el Código Alimentario Argentino (CAA); en agua de ríos y arroyos, son regulados por la ley Nacional N° 24051 de Residuos Peligrosos.

El objetivo de este trabajo fue la determinación de COVs mediante Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas (CG-MS) con extracción de volátiles por Purga y Trampa (PyT), bajo la EPA 534.3 modificada, en agua potable, ríos, arroyos de la ciudad de Gualeguaychú.

Se analizaron 51 muestras de agua de red, 9 de agua de pozos y 13 muestras de agua de río y arroyos por CG-MS y PyT.

En agua de red, el triclorometano fue el compuesto mayoritario, seguido del bromodichlorometano y el dibromoclorometano y la toxicidad aditiva promedio fue de 0,70. Se detectó, la presencia de t-butil metil éter, tolueno, diclorometano, bromoclorometano, cis-1,2-dicloroetano, trans-1,2-dicloroetano y 1,1 dicloroetano, en valores promedio inferiores a los 5 µg/l. En agua de pozo se determinó la presencia de t-butil metil éter; cis 1,2-dicloroetano y diclorometano con valores promedio que no superan los 15 µg/l; el 1,1- dicloroetano superó límite estipulado. En río y arroyos los valores de COVs fueron muy inferiores a los establecidos en los niveles guía de la normativa.

Sería necesario establecer puntos de monitoreo continuos, a modo de detectar cualquier potencial aumento de estos compuestos en el agua de consumo de la población y de su fuente de agua potable. Dada la ausencia de trabajos similares relevantes en nuestra región, este estudio permite obtener una aproximación de la presencia de los COVs en el agua de consumo y de río en la ciudad de Gualeguaychú.

INTRODUCCIÓN

La presencia de contaminantes en el agua puede causar efectos nocivos en los ecosistemas e impactar en la salud humana. La detección de sustancias químicas contaminantes y la determinación de los niveles de concentración, tienen un papel importante para preservar la salud pública.

A través de los siglos, los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) se han utilizado ampliamente en las industrias; grandes cantidades de desechos orgánicos son liberados sin cuidado al subsuelo por pérdidas de tanques de almacenamiento de combustible, por vertido accidental de hidrocarburos de petróleo, uso de pesticidas agrícolas, etc. Los COVs así generados son difíciles de eliminar por tratamientos. La mayoría de estos COVs son tóxicos incluso cuando las concentraciones son en varias partes por billón (ppb) (You et al., 2012).

Los COVs conforman casi la mitad de los 129 contaminantes designados por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América (U.S. EPA) como prioritarios para limitar o prevenir su incorporación al agua, algunos de ellos también forman parte de las listas de contaminantes prioritarios de la Comisión Europea (Rodríguez et al., 2011).

Los COVs proceden de distintas fuentes artificiales y naturales, aunque su mayor producción se realiza en actividades industriales, como por ejemplo: pinturas y barnices; industria del calzado (por las pinturas, disolventes y pegamentos); industria siderúrgica (desengrasado de piezas utilizando disolventes); industria de la madera (disolvente de lacas y barnices: trementina, tolueno) entre otras.

La cloración del agua da lugar a la formación de subproductos potencialmente dañinos para la salud, entre ellos los trihalometanos (THM), estos engloban a sustancias como al triclorometano, el bromodichlorometano, el clorodibromometano y el tribromometano. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer ha clasificado al triclorometano y al bromodichlorometano en el grupo 2B, que incluye a las sustancias posiblemente carcinogénicas en humanos. El agua de consumo constituye la principal vía de exposición del hombre a estos compuestos.

Los THM más predominantes son el triclorometano y el bromodichlorometano; con frecuencia también se encuentran el dibromoclorometano y el tribromometano. La concentración de THM 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. Los trihalometanos 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 son triclorometano, bromodichlorometano, clorodibromometano, y tribromometano. (Sanchez Zafra, 2008).

Entre los compuestos orgánicos volátiles se encuentra un grupo conocido como BTEX; benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos totales, los cuales están de manera natural como componentes del petróleo y terminan mayormente en la nafta como resultado del proceso de refinamiento.

Muchos compuestos orgánicos volátiles también se utilizan durante las prácticas agrícolas, como fumigantes (triclorometano, 1,3-dicloropropeno, dicloropropano, 1,2-dibromoetano, 1,2-dicloroetano, tricloroetano, naftaleno, 1,2-diclorobenceno), como herbicidas (1,4-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno) y como disolventes para los plaguicidas (xilenos). El tricloroetano también se utiliza como desengrasante y el tetracloroetano como disolvente industrial. (Nikolau et al., 2001).

El t- butil metil eter (MTBE) es un COVs que puede entrar al ambiente desde una variedad de fuentes, algunas de tipo puntual como descargas industriales y otras de tipo no puntual como las emisiones originadas en distintas etapas del ciclo de los combustibles: pérdidas por evaporación desde estaciones de servicio sin sistemas de recuperación de vapores, filtraciones de estanques de almacenamiento, fugas de tuberías del sistema de distribución y otros derrames accidentales, emisiones de vehículos en vías y túneles, motores de

embarcaciones en aguas recreacionales, etc. El potencial uso de este compuesto plantea la necesidad de evaluar el riesgo de contaminación del agua subterránea, derivado de fugas desde tanques subterráneos de almacenamiento de combustibles, que se expenden en las estaciones de servicios diseminadas en toda una ciudad, así como el riesgo derivado de la infiltración de aguas lluvias y aguas de escurrimiento urbanas contaminadas con este compuesto orgánico (Sancha *et al.*, 2002).

Los efectos de los COVs para la salud pueden variar mucho según el compuesto y comprenden, desde un alto grado de toxicidad hasta ausencia de efectos conocidos. Esos efectos dependerán de la naturaleza de cada compuesto, grado y período de exposición al mismo.

La detección de compuestos orgánicos volátiles es frecuente en algunos acuíferos y es una indicación clara de que los mismos son susceptibles a fuentes antropogénicas de contaminación. Si un acuífero está siendo utilizado o es una futura fuente de agua potable, sería prudente comenzar con distintas actividades para proteger de forma proactiva la calidad del agua del acuífero. Esta protección también es importante si se considera la incertidumbre de los tratamientos adecuados de agua potable en materia de COVs y sus potenciales efectos sobre la salud.

El monitoreo de la calidad de las aguas subterráneas en forma regular y con los niveles bajos de contaminación, puede proporcionar datos sobre posibles concentraciones de contaminantes antes de que se convierta en un problema grave (Squillance *et al.*, 1999).

La creciente preocupación por los riesgos de salud derivados por la exposición continua a trihalometanos, ha conllevado a que las entidades como la OMS (Organización Mundial de la Salud), la U.S.EPA (Agencia de Protección Ambiental de los EE.U.U) y la Unión Europea, reglamenten los niveles máximos permisibles de subproductos de cloración en el agua de consumo humano. (World Health Organization, 2008)

La preocupación emergente sobre los riesgos para la salud asociados a los COVs ha promovido que muchos países establezcan valores máximos permisibles para estos contaminantes en el agua de consumo humano, en nuestro país, la presencia de COVs en agua potable de suministro público, está limitada por el Código Alimentario Argentino (CAA) en el Capítulo XII en valores de: THM a un máximo de 100 µg/l; benceno, máx.: 10 µg/l; 1,2 diclorobenceno, máx.: 0,5 µg/l; 1,4 diclorobenceno, máx.: 0,4 µg/l; tetracloruro de carbono, máx.: 3,00 µg/l; 1,1 dicloroetano, máx.: 0,30 µg/l; tricloroetano, máx.: 30,0 µg/l; 1,2 dicloroetano, máx.: 10 µg/l y tetracloroetano a un máx.: 10 µg/l.

La Organización Mundial de la Salud establece unos valores guía recomendados (VG) como concentraciones máximas individuales de cada uno de los THM en el agua de consumo humano. Los valores guía representan la concentración de un compuesto que no implica ningún riesgo significativo para la salud a través del consumo durante toda la vida. triclorometano: 300 µg/l bromodiclorometano: 60 µg/l dibromoclorometano: 100 µg/l tribromometano: 100 µg/l. La Organización Mundial de la Salud ha establecido la toxicidad conjunta de los THM en un valor de relación ≤ 1 .

En relación al agua de ríos y arroyos, la ley Nacional N° 24051 de Residuos Peligrosos, en su Decreto Reglamentario 831/93, establece y reglamenta lo relativo a Residuos Peligrosos. La Secretaria de Ambiente Sustentable del Gobierno de Entre Ríos establece Niveles Guías como parámetros específicos a ser cumplidos en el marco de toda actividad y/o procedimiento de muestreo, a llevarse a cabo en la extensión del espacio físico delimitado por las aguas superficiales y la Cuenca del Río Uruguay.

A continuación, en la tabla 1, se muestran los parámetros de los Niveles Guías de Calidad de Agua para Fuentes de Aguas de Bebida Humana con Tratamiento Convencional, establecido en la ley Nacional N° 24051 de Residuos Peligrosos.

Tabla 1. Niveles Guías de Calidad de Agua para Fuentes de Aguas de Bebida Humana con Tratamiento Convencional.

Constituyente Peligroso	N° C A S	Nivel Guía (µg/l)
Benceno	71-43-2	10
Bromometano	74-83-9	2
Clorobenceno	108-90-7	100
Triclorometano	67-66-3	30
Clorometano	74-87-3	1.9
1,2 –Dibromo-3-cloropropano	96-12-8	0.2
1,2 –Dibromoetano	106-93-4	0.05
1,2-Diclorobenceno	95-50-1	200
1,4- Diclorobenceno	106-46-7	5
1,2- Dicloroetano	107-06-2	10
1,1- Dicloroteno	75-35-4	0.3
1,2- cis Dicloroetano	540-59-0	70
1,2- trans Dicloroetano	156-60-5	100
Diclorometano	75-09-2	50
1,2- Dicloropropano	78-87-5	5
1,2- Dicloropropeno	563-54-2	87
Etilbenceno	100-41-4	700
Hexaclorobenceno	118-74-1	0.01
Hexaclorobutadieno	87-68-3	4.5
Hexaclorociclopentadieno	77-47-4	1
Hexacloroetano	67-72-1	24
Nitrobenceno	98-95-3	30
1,1,2,2-Tetracloroetano	79-34-5	1.7
Tetracloroetano	127-18-4	10
Tetracloruro de carbono	56-23-5	3
Tolueno	108-88-3	1000
Tribromoetano	75-25-2	2
1,1,1- Tricloroetano	71-55-6	200
1,1,2- Tricloroetano	79-00-5	6
Tricloroetano	79-01-6	30
Triclorofluorometano	75-69-4	2
Trihalometanos	86-50-0	100
Xilenos (Totales)	1330-20-7	10000

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo fue la determinación de COVs mediante Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas (CG-MS) con extracción de volátiles por Purga y Trampa (PyT), bajo la EPA 534.3 modificada, en agua potable, ríos y arroyos de la ciudad de Gualeguaychú provincia de Entre Ríos.

METODOLOGÍA

Con la finalidad de desarrollar la metodología analítica para determinar los niveles de COVs en agua, fueron recolectadas 60 muestras de agua de consumo, de red pública de abastecimiento y pozos, en distintos puntos de la ciudad de Gualeguaychú, provincia de Entre Ríos, tratando que la distribución de los puntos de muestreos abarcara la mayor parte de la ciudad, como lo muestra la figura 1.

Este muestreo se realizó durante los meses de octubre - noviembre de 2016 y febrero - marzo de 2017. Se tomó agua proveniente del primer grifo de entrada en hogares particulares y espacios públicos como plazas, dejando correr el agua durante 1 min, evitando la formación de burbujas y cámara de aire entre el agua y la tapa. Las muestras se tomaron en frascos de vidrio color caramelo de 50 ml con tapón de rosca y sello de teflón. Se mantuvieron a una temperatura de 4°C durante el almacenamiento y transporte al laboratorio, donde fueron analizadas en su totalidad, dentro de las 24 hs. de obtenidas.

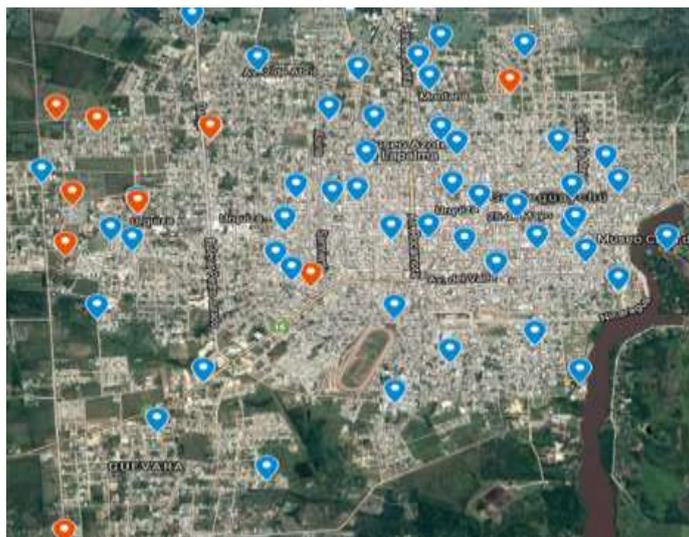


Figura 1. Puntos de muestreo de agua de red en la ciudad de Gualeguaychú

Ref.:  Agua de red  Agua de pozo

Para el análisis de COVs en agua de ríos y arroyos, se tomaron 13 muestras en la desembocadura de los distintos arroyos del departamento Gualeguaychú y una muestra aguas adentro del arroyo Gualeyán, como se observa en la figura 2.

Las muestras fueron tomadas en frascos de vidrio color caramelo de 50 ml con tapón de rosca y sello de teflón, a 30 cm de la superficie, lejos de orillas, evitando las áreas de turbulencias excesivas por la posible pérdida de componentes volátiles y presencia de vapores tóxicos. Fueron conservadas y transportadas a 4°C y analizadas dentro de las 24 hs de su recolección.

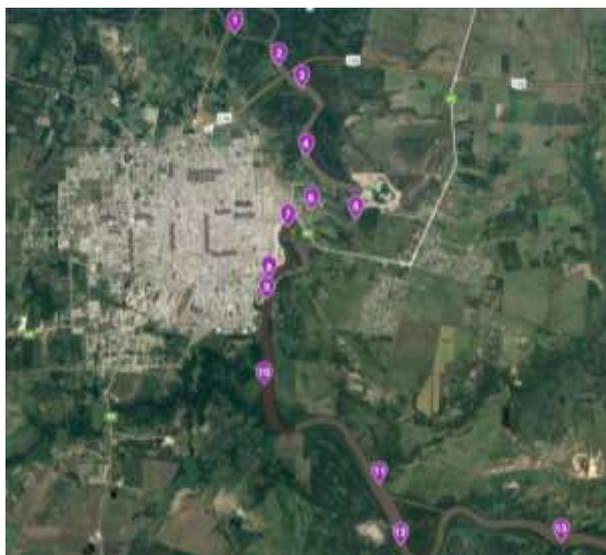


Figura 2. Puntos de muestreo en el río Gualeguaychú y arroyos

Ref.: 1 Arroyo Gualeyán; 2 Toma de agua; 3 Balneario Puerta del sol; 4 Arroyo Gaitán; 5 Barrio Privado; 6 Tiro Federal; 7 Balneario Norte; 8 Arroyo Munilla; 9 Club de Pescadores; 10 Arroyo El Cura; 11 Arroyo Capilla; 12 Arroyo Venerato; 13 Arroyo El Lorenzo.

La técnica analítica empleada fue la Cromatografía de Gases Capilar acoplada a la espectrometría de masa y para la extracción de analitos, su purga y posterior concentración. Bajo la normativa modificada de la EPA 524.3 Versión 1.0 de junio 2009 Medición de compuestos purgables en agua con cromatografía gaseosa con columna capilar / espectrometría de masas.

Los COVs con baja solubilidad en agua, fueron extraídos por purgado de la muestra, por medio del burbujeo de gas helio a través de la muestra acuosa con un Concentrador de Purga y Trampa, Teledyne Tekmar. Los componentes así purgados fueron retenidos en una trampa VOCARD 3000 que contiene materiales absorbentes. Cuando la purga se completa, la desorción se lleva a cabo por lavado de la trampa con helio a contracorriente, de este modo se procede a desorber los componentes de la muestra retenida en la trampa. Luego son inyectados en un Cromatógrafo de Gases Clarus 600T Perkin Elmer acoplado a un espectrómetro de masas por medio de una interfaz.

Se empleó la técnica de estándar interno, a tal efecto se utilizó al 1,4-difluorobenceno, clorobenceno-d5 y 1,4-diclorobenceno d4 como estándares de referencia. Para definir el alcance y la calidad de los resultados obtenidos se determinaron los parámetros estadísticos establecidos por la normativa EPA 524.3.

Se prepararon soluciones primarias de COVs a partir de una mezcla de estándares certificados Restek: 524.3 VOA Mega Mix, conteniendo 2000 µg/ml en metanol, a partir de estas se obtuvieron concentraciones finales de los estándares para la curva de calibración en el rango de 1 a 120 µg/l y una solución de estándar interno de referencia, de 48 µg/l; las que fueron almacenadas a -10 °C.

Para obtener la curva de calibración se prepararon por duplicado disoluciones a siete niveles de concentración y un blanco por duplicado.

La tabla 2 y 3 muestra las condiciones de operación empleadas para el análisis de COVs, mediante CG/MS.

Tabla 2. Parámetros para la extracción de analitos por Purga y Trampa

Parámetros	Condiciones
De Purga	
Temperatura de la válvula del horno	150 °C
Temperatura de la línea de transferencia	150 °C
Temperatura de la montura de la muestra	90 °C
Temperatura purga lista	35 °C
Condensador temperatura lista	40 °C
Condensador temperatura de purga	40 °C
Flujo se espera	5 ml/min
Calentador de muestra	Apagado
Tiempo de purga	11.00 min
Temperatura de purga	40 °C
Flujo de purga	40 ml/min
Tiempo de purga seca	0.00 min
Temperatura de purga seca	20 °C
Flujo de purga seca	100 ml/min
De desorción	
Temperatura de precalentamiento de desorción	245 °C
Drenado de desorción	Encendido
Tiempo de desorción	2.00 min
Temperatura de desorción	250 °C
Flujo de desorción	300 ml/min
De horneado	
Tiempo de horneado	4.00 min
Temperatura de horneado	280 °C
Flujo de horneado	200 ml/min
Temperatura del condensador durante horneado	200 °C

Tabla 3. Parámetros para CG/MS

Parámetros	Condiciones
Columna	Elite VMS 30 m, 0.25 mm D.I., 1.4 µm df
Programa de Temperatura de CG	35 °C por 4.00 min, 8 °C/min hasta 130 °C, mantiene 0 min, 16 °C hasta 200 °C, mantiene 3 min
Gas portador	Helio
Demora de Solvente	0 a 3,35 min
Temperatura de la fuente	160°C
Temperatura Interface	200°C
Rango de Escaneo	45 a 250 m/z (3,35 a 23,25 min)

RESULTADOS

En la tabla 4 se muestran los tiempos de retención, iones principales y secundarios utilizados para la identificación de cada analito y el estándar interno de referencia empleado para cada caso.

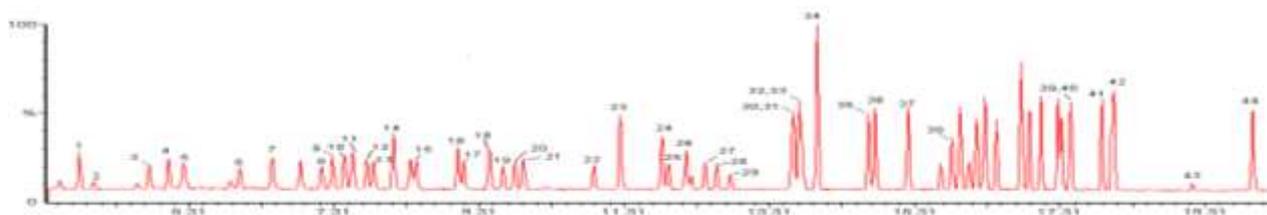
Tabla 4. Analitos identificados por Tiempo de retención, iones principales y secundarios

Analito	N° Pico	Estándar interno	Tiempo de retención	Ión principal	Iones secundarios
1,1-dicloroetano	1	17	3.80	61	96
Iodometano	2	17	4.01	142	127
Diclorometano	3	17	4.77	49	84-71
Trans-1,2-Dicloroetano	4	17	5.01	61	98-96
t-butil metil éter	5	17	5.22	73	57
1,1-Dicloroetano	6	17	6.01	63	65-62
Cis-1,2 –Dicloroetano	7	17	6.83	61	98-96
Bromoclorometano	8	17	7.14	49	128
Triclorometano	9	17	7.28	83	85-47
Tetracloruro de Carbono	10	17	7.46	117	119-82
1,1,1-Tricloroetano	11	17	7.56	97	99-61
1,1-Dicloropropeno	12	17	7.76	75	110-49
1-Clorobutano	13	17	7.86	56	55
Benceno	14	17	8.14	78	*
1,2-Dicloroetano	15	17	8.44	62	64-49
Tricloroetano	16	17	9.01	95	132-97
1,4-Difluorobenceno (EI)	17	17	9.08	114	88-63
t-amil etil éter	18	17	9.45	59	87-55
Dibromometano	19	17	9.64	95	174-93
1,2-Dicloropropeno	20	17	9.81	63	76-62
Bromodiclorometano	21	17	9.90	83	85-47
Cis-1,3-Dicloropropeno	22	17	10.89	75	77-49
Tolueno	23	30	11.25	91	*
Tetracloroetano	24	30	11.83	166	168-164
Trans-1,3-Dicloropropeno	25	30	11.92	75	77-49
1,1,2-Tricloroetano	26	30	12.16	97	83-61
Dibromoclorometano	27	30	12.42	129	127-81
1,3-Dicloropropeno	28	30	12.58	76	78-49
1,2- Dibromoetano	29	30	12.75	107	109-81
Clorobenceno-d5 (EI)	30	30	13.63	117	82-52
Clorobenceno	31	30	13.63	112	114-77
Etilbenceno	32	30	13.72	91	106-65
1,1,1,2-Tetracloroetano	33	30	13.77	131	133-117
p,m-xileno	3	30	13.97	91	106-105
o-xileno	35	30	14.67	91	*
Tribromometano	36	30	14.76	173	175
Isopropilbenceno	37	30	15.21	105	120-79
Bromobenceno	38	30	15.82	77	156-51
1,4 – Diclorobenceno d4 (EI)	39	39	17.45	152	150-115
1,4-Diclorobenceno	40	30	17.46	146	148
Hexacloroetano	41	39	18.04	201	199-166
1,2-Diclorobenceno	42	30	18.05	146	148
1,2 –Dibromo-3-cloropropano	43	39	19.12	157	155-75
Hexaclorobutadieno	44	39	19.97	225	227-223

Ref: * se identificó solo con el ion principal y el espectro de masas

EI: estándar interno

En la figura 3 se puede observar un cromatograma donde se muestra la separación de los distintos COVs y estándares internos. De la solución de estándares con que se trabajó, se pudieron identificar y cuantificar 41 analitos, que son los que encuentran enmarcados en las legislaciones antes mencionadas.



Ref: ver por número de pico en tabla 4

Figura 3. Cromatograma obtenido en el punto de calibración de 60 µg/l

Los intervalos de trabajo se establecieron de manera individual para los 41 analitos y los valores obtenidos se muestran en la tabla 5. El LC fue precisado para cada analito y el LD, si bien no es un requisito exigido por la normativa EPA 524.3, se designó como < LD a la concentración del analito que no se visualizaba en el cromatograma.

Tabla 5. Intervalo de trabajo, límite de cuantificación, regresión lineal y desviación estándar relativa de los analitos estudiados.

Analito	Intervalo de trabajo	Límite de Cuantificación	r ²	Curva de calibración
	µg/l	µg/l		%RSD
1,1-Dicloroetano	3-120	2	0,99	12
Iodometano	5-120	3	0,95	18
Diclorometano	3-120	1	0,99	22
Trans-1,2-Dicloroetano	3-120	2	0,98	14
t- butil metil éter	3-120	1	0,99	9
1,1-Dicloroetano	3-120	3	0,99	10
Cis-1,2-Dicloroetano	3-120	1	0,99	12
Bromoclorometano	3-120	2	0,99	15
Triclorometano	3-120	3	0,99	11
Tetracloruro de Carbono	3-120	2	0,96	11
1,1,1-Tricloroetano	3-120	2	0,99	9
1,1-Dicloropropeno	3-120	3	0,98	17
1-Clorobutano	5-120	5	0,99	13
Benceno	3-120	2	0,99	17
1,2-Dicloroetano	3-120	2	0,98	10
Tricloroetano	3-120	2	0,97	11
t-amil etil éter	5-120	5	0,96	12
Dibromometano	10-120	5	0,95	21
1,2-Dicloropropano	5-120	2	0,96	14
Bromodiclorometano	3-120	3	0,99	12
Cis-1,3-Dicloropropeno	5-120	3	0,99	9
Tolueno	3-120	1	0,99	13
Tetracloroetano	3-120	2	0,94	18
Trans-1,3-Dicloropropeno	5-120	3	0,96	12
1,1,2-Tricloroetano	5-120	2	0,96	11
Dibromoclorometano	3-120	3	0,99	13
1,3-Dicloropropano	3-120	3	0,98	15
1,2- Dibromoetano	5-120	2	0,97	15
Clorobenceno	3-120	2	0,98	9
Etilbenceno	3-120	1	0,98	11
1,1,1,2-Tetracloroetano	5-120	3	0,98	15
p,m-xileno	3-120	2	0,98	16
o-xileno	3-120	2	0,98	14
Tribromometano	5-120	3	0,96	13
Isopropilbenceno	3-120	3	0,98	11
Bromobenceno	3-120	1	0,97	18
1,4-Diclorobenceno	3-120	1	0,94	15
Hexacloroetano	5-120	5	0,92	16
1,2-Diclorobenceno	3-120	2	0,89	17
1,2 -Dibromo-3-cloropropano	10-120	5	0,88	22
Hexaclorobutadieno	3-120	3	0,88	20

En la tabla 6 se muestran valores de precisión y exactitud para el triclorometano y bromodichlorometano. La exactitud de los analitos estudiados fue $\leq 20\%$, como se muestra en la tabla 7. Para obtener los datos de precisión, exactitud y el cálculo de recuperación, se prepararon y analizaron siete replicados de muestras fortificadas en el rango medio de la curva de calibración 60 ug/l.

Tabla 6. Precisión y exactitud del método en muestras fortificadas de agua potable de red en el rango de calibración 60 ug/l.

Analito	Concentración original μ/l	% Recuperación	%RSD
Triclorometano	19,935	90,5	13
Bromodichlorometano	7,175	89,9	9

Tabla 7. Recuperación en muestras fortificadas en agua potable de red en el rango de calibración 60 ug/l, cálculo de %RSD.

Analito	% Recup.	%RSD
Triclorometano	90	13
Tricloroetano	97	13
Bromodichlorometano	89	9
Tribromometano	104	12
Dibromoclorometano	108	14
1,1,1-Tricloroetano	97	10
Tetracloroetano	94	8
Tetracloruro de Carbono	100	12
Benceno	92	12
Tolueno	106	12
Etilbenceno	100	8
p,m-xileno	104	9
o-xileno	106	10
1,4-Diclorobenceno	86	11
1,2-Diclorobenceno	96	8
1,1-Dicloroetano	87	15
1,2-Dicloroetano	96	11
Clorobenceno	96	13
t-butil metil éter	99	12
Trans -1,2- Dicloroetano	97	11
Cis -1,2- Dicloroetano	105	9
Iodometano	87	16
Diclorometano	92	9
1,1-Dicloroetano	99	11
Bromoclorometano	98	12
1,1-Dicloropropeno	95	13
1-Clorobutano	99	9
t-amil etil éter	91	13
Dibromometano	97	12
1,2-Dicloropropeno	103	8
Cis-1,3-Dicloropropeno	96	11
Trans-1,3-Dicloropropeno	102	10
1,1,2-Tricloroetano	99	6
1,3-Dicloropropeno	96	9
1,2-Dibromoetano	100	15
Isopropilbenceno	100	10
Bromobenceno	93	13

A continuación, en las figura 9 se muestran la curvas de calibración del dibromoclorometano

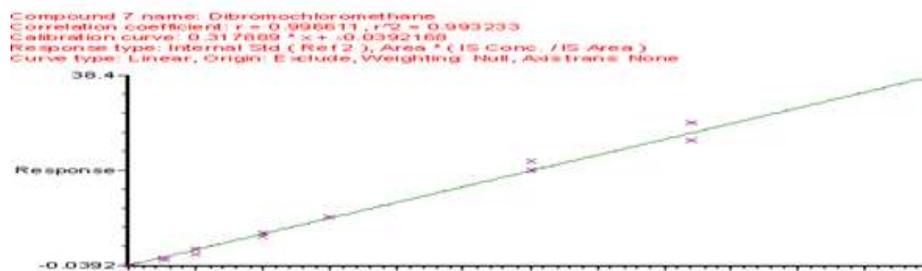


Figura 7. Curva de calibración para el dibromoclorometano

Se analizaron 51 muestras de agua potable y 9 muestras de agua de pozos. En la tabla 8 se observan los resultados de las muestras de agua de red.

Tabla 8. Resultados de muestras agua de red

Analito en agua de red n= 51	Valores máximos $\mu\text{g/l}$ CAA/ VR OMS	Promedio hallado $\mu\text{g/l}$
THM	100	55
Benceno	10	< LD
1,2 Diclorobenceno	0,5	< LD
1,4 Diclorobenceno	0,4	< LD
Tetracloruro de carbono	3	< LD
1,1 Dicloroetano	0,3	< LD
Tricloroetano	30	< LD
1,2 Dicloroetano	10	< LD
Tetracloroetano	10	< LD
t-Butil metil eter	sin valor legislado	1,4
Tolueno	VR 700	1,4
Diclorometano	VR 20	3
Bromoclorometano	sin valor legislado	3,3
Cis -1,2- dicloroetano	VR 50	4,0
Trans- 1,2- dicloroetano	VR 50	3,2
1,1 Dicloroetano	VR 30	4,3
1,1,1-Tricloroetano	sin valor legislado	< LD
Etilbenceno	sin valor legislado	< LD
p,m-xileno	sin valor legislado	< LD
o-xileno	sin valor legislado	< LD
Iodometano	sin valor legislado	< LD
1,1-Dicloroetano	sin valor legislado	< LD
1,1-Dicloropropeno	sin valor legislado	< LD
1-Clorobutano	sin valor legislado	< LD
t-amil etil eter	sin valor legislado	< LD
Dibromometano	sin valor legislado	< LD
1,2-Dicloropropeno	sin valor legislado	< LD
Cis-1,3-Dicloropropeno	sin valor legislado	< LD
Trans-1,3-Dicloropropeno	sin valor legislado	< LD
1,1,2-Tricloroetano	sin valor legislado	< LD
1,3-Dicloropropeno	sin valor legislado	< LD
1,2-Dibromoetano	sin valor legislado	< LD
Isopropilbenceno	sin valor legislado	< LD

Ref: < LD: Menor al Límite de detección

El CAA legisla al triclorometano, bromodichlorometano, dibromoclorometano y tribromometano como THM totales. En la figura 11 se representa distribución proporcional de los analitos hallados en las muestras analizadas y su aporte a los THM totales.

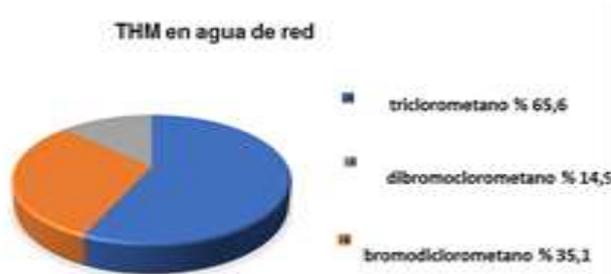


Figura 11. THM en agua de red

En la figura 12 siguiente se aprecia la variación de THM, durante los meses de octubre a marzo.

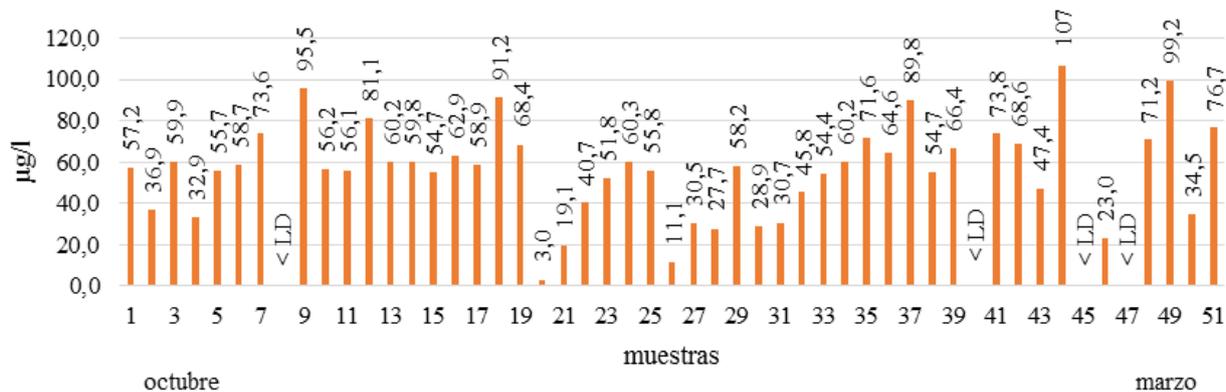


Figura 12. THM en agua de red

En agua de red se observa una variabilidad temporaria de THM, particularmente de triclorometano y bromodichlorometano, durante el mes de marzo, como se puede apreciar en las figuras 13 y 14.

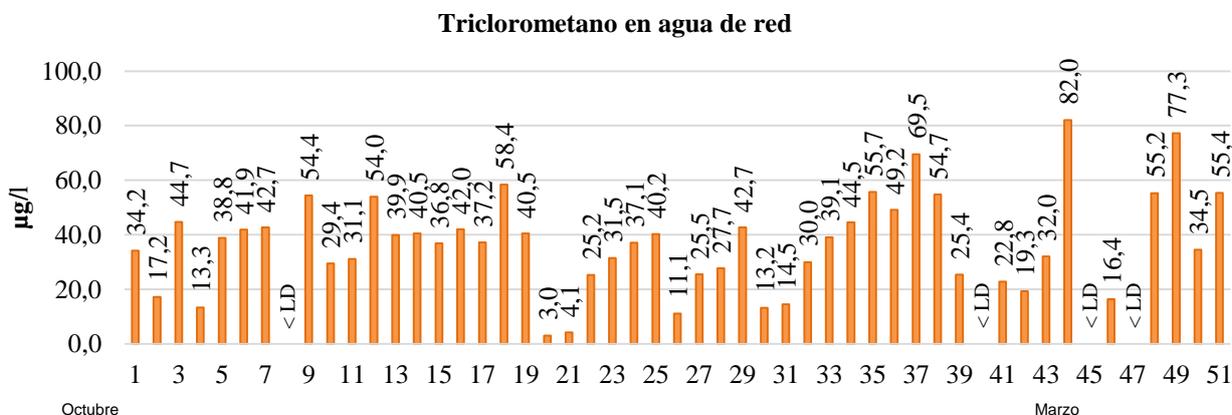


Figura 13. Valores de triclorometano en agua de red

Los valores detectados en las muestras de agua de pozos se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Resultados de muestras agua de pozo

Analito en agua de pozo n = 9	Valores máximos µg/l CAA	Promedio hallado
THM	100	18,4
Benceno	10	< LD
1,2 Diclorobenceno	0,5	< LD
1,4 Diclorobenceno	0,4	< LD
Tetracloruro de carbono	3	< LD
1,1 Dicloroetano	0,3	2,5
Tricloroetano	30	< LD
1,2 Dicloroetano	10	1,3
t-butil metil eter	sin valor legislado	15
Cis 1,2-Dicloroetano	sin valor legislado	1,3
Diclorometano	sin valor legislado	2,3
1,1,1-Tricloroetano	sin valor legislado	< LD
Tolueno	sin valor legislado	< LD
Trans-1,2 Dicloroetano	sin valor legislado	< LD
1,1 Dicloroetano	sin valor legislado	< LD
Etilbenceno	sin valor legislado	< LD
p,m-xileno	sin valor legislado	< LD
o-xileno	sin valor legislado	< LD
Clorobenceno	sin valor legislado	< LD
Iodometano	sin valor legislado	< LD
Bromoclorometano	sin valor legislado	< LD
1,1-Dicloropropeno	sin valor legislado	< LD
1-Clorobutano	sin valor legislado	< LD
t-amil etil eter	sin valor legislado	< LD
Dibromometano	sin valor legislado	< LD
1,2-Dicloropropano	sin valor legislado	< LD
Cis-1,3-Dicloropropeno	sin valor legislado	< LD
Trans-1,3-Dicloropropeno	sin valor legislado	< LD
1,1,2-Tricloroetano	sin valor legislado	< LD
1,3-Dicloropropano	sin valor legislado	< LD
1,2-Dbromoetano	sin valor legislado	< LD
Isopropilbenceno	sin valor legislado	< LD
Bromobenceno	sin valor legislado	< LD

Ref: < LD: menor al Límite de Detección

Se calculó la Toxicidad aditiva de los THM con la siguiente fórmula:

$$\frac{C \text{ tribromometano}}{VR \text{ tribromometano}} + \frac{C \text{ dibromometano}}{VR \text{ dibromometano}} + \frac{C \text{ bromodiclorometano}}{VR \text{ bromodiclorometano}} + \frac{C \text{ triclorometano}}{VR \text{ triclorometano}} \leq 1$$

Referencias: C = concentración y VR: valores de referencia

Los Valores de referencia se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Valores de Referencia THM

Analito	Valor de Referencia µg/l
Triclorometano	300
Bromodiclorometano	60
Dibromoclorometano	100
Tribromometano	100

El valor máximo obtenido de toxicidad aditiva fue de 0,7.

Los valores detectados en las muestras de agua de río y arroyos se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Resultados de muestra de agua de río

Analito en agua de río n= 13	Niveles guía µg/l	Promedio hallado
Benceno	10	< LD
Clorobenceno	100	< LD
Triclorometano	30	< LD
1,2-Dibromo-3-cloropropano	0,2	< LD
1,2-Dibromoetano	0,05	< LD
1,2-Diclorobenceno	200	< LD
1,4- Diclorobenceno	5	< LD
1,2- Dicloroetano	10	< LD
1,1- Dicloroetano	0,3	< LD
Cis-1,2- Dicloroetano	70	2,4
Trans-1,2- Dicloroetano	100	< LD
Diclorometano	50	3,1
1,2- Dicloropropano	5	< LD
Etilbenceno	700	< LD
Hexaclorobutadieno	4,5	< LD
Hexacloroetano	24	< LD
1,1,2,2-Tetracloroetano	1,7	< LD
Tetracloroetano	10	< LD
Tetracloruro de carbono	3	< LD
Tolueno	1000	< LD
1,1,1- Tricloroetano	200	< LD
1,1,2- Tricloroetano	6	< LD
Tricloroetano	30	< LD
THM	100	3,7
Xilenos (Totales)	10000	< LD

Ref: < LD: menor al Límite de Detección

CONCLUSIONES

Las muestras de agua de red presentaron valores de COVs por debajo de los límites vigentes, en relación a los THM, el triclorometano fue el compuesto mayoritario, seguido del bromodichlorometano y el dibromoclorometano. La toxicidad aditiva de estos compuestos se encuentra dentro del valor ≤ 1 recomendado por la OMS. Se observa un aumento temporario de THM en especial de bromodichlorometano y triclorometano en los meses de febrero y marzo, que se podría relacionar con una mayor demanda de agua de red por aumento transitorio de la población, debido al incremento de la afluencia turística en dichos meses. Durante el período en que se recogieron las muestras, los valores de trihalometanos podrían ser algo superiores a los obtenidos en invierno, debido al aumento de temperatura típica de esa época estival. (Nissinen *et al.*; 2002).

Se comprueba un predominio de especies cloradas sobre las bromadas, que, según varios autores, es una característica común de aguas tratadas con cloro y con bajos valores de bromuros en su fuente de origen, por lo que estaría indicando un nivel bajo de bromo en las aguas de captación. Los valores de THM totales obtenidos en este trabajo son similares a los publicados en la mayoría de los estudios que analizan THM en agua de consumo, como en Freire *et al.* ;(2008) y Hernández Sánchez *et al.*; (2011), cuando se comparan las distribuciones proporcionales de los distintos compuestos.

En agua de red, además, se detectó, la presencia de otros COVs que no están contemplados en la normativa como el t-butil metil éter, tolueno, diclorometano, bromoclorometano, cis-1,2-dicloroeteno, Trans-1,2-dicloroeteno y 1,1 dicloroetano, todos con valores promedio inferiores a los 5 µg/l.

El agua de pozo presento valores de COVs, por debajo de los límites vigentes, con excepción del 1,1-dicloroeteno hallado en aguas de pozo que supera el límite estipulado para agua potable. Se determinó la presencia de otros COVs que no se encuentran legislados, como lo son t-butil metil éter; cis 1,2-dicloroeteno y diclorometano con valores promedio que no superan los 15 µg/l.

En río y arroyos se determinaron THM totales, 1,2- dicloroetano y el diclorometano, todos con valores muy inferiores a los establecidos en los niveles guía de la normativa vigente.

Sería necesario establecer puntos de monitoreo continuos, a modo de detectar cualquier potencial aumento de estos compuestos en el agua de consumo de la población y de su fuente de agua potable. Dada la ausencia de trabajos similares relevantes en nuestra región, este estudio permite obtener una aproximación de la presencia de los COVS en el agua de consumo y de río en la ciudad de Gualaguaychú, provincia de Entre Ríos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

De La Canal, J., 1994. *Código Alimentario Argentino. Capítulo XII*. Buenos Aires. Argentina.

Freire, C., Coler, R., Fernández, M. F., Villanueva, C. M., Grimalt, J. O., Olea, N., 2008. *Valores de trihalometanos en agua de consumo de la provincia de Granada, España. Gaceta Sanitaria*, 22(6), 520-526. Disponible en http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S021391112008000600004&lng=es&tlng=es. Consultado 03/07/16

Hernández Sánchez, C., González, G., Armendáriz, C., Caballero Mesa, J.M., Ben-Charki El-Mousati, N., Hardisson de la Torre, A., 2011. *Trihalometanos en aguas de consumo humano. Revista de Toxicología*, Sin mes, 109-114. Disponible en <http://www.redalyc.org/pdf/919/91922431001.pdf> Consultado 02/03/16

Ley de Residuos Peligrosos N° 24051, 1991. *Ministerio de Justicia y Derechos Humanos, Buenos Aires. Argentina*. Disponible en <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/270000-274999/271421/norma.htm> Consultado 12/04/15

Nikolau, A., Spyros K., Golfopoulos, M. N., Kostopoulou, G. A., Kolokythas, T. D., Lekkas, 2001. *Determination of volatile organic compounds in surface waters and treated wastewater in Greece. Water Research*, 36, 2883–2890. Disponible en <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12146877> Consultado 03/04/15

Nissinen T.K., Miettinen I.T., Martikainen P.J., 2002. *Disinfection by-products in Finnish drinking waters. Chemosphere.*; 48:9-20. Disponible en <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/labs/articles/12137063/> Consultado 23/07/15

Rodríguez, C., Linge, K., Palenque B., Buseti, F., Devine, B., Van Buynder, P., Weinstein, P., Cook, A., 2011. *Recycled water: Potential health risks from volatile organic compounds and use of 1,4-dichlorobenzene as treatment performance indicator. Water Research*, 46, 93 -106. Disponible en <http://hdl.handle.net/20.500.11937/45745> Consultado 13/08/15

Sancha, A.; Espinosa C., 2002. *Evaluación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas con compuestos orgánicos volátiles. Caso de la ciudad de Santiago de Chile*. XVIII Congreso Interamericano de

Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, México. Disponible en <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/v-030.pdf> Consultado 11/10/17

Sánchez Zafra, A., 2008. *Efectos de los trihalometanos sobre la salud. Higiene y Sanidad Ambiental*, 8: 280-290 Disponible en [http://www.salud-publica.es/secciones/revista/revistaspdf/bc51018a2311531_Hig.Sanid.Ambient.8.280-290\(2008\).pdf](http://www.salud-publica.es/secciones/revista/revistaspdf/bc51018a2311531_Hig.Sanid.Ambient.8.280-290(2008).pdf) Consultado 06/06/18

Squillance, P. J. S., Moran, M. J., Wayne w., Lapham; P. V., Claugwe R. M., Zogorski, J., 1999. *Volatile Organic Compounds in Untreated Ambient Groundwater of the United States, 1985-1995. Environmental Science Technology*, 33, 4176-4187. Disponible en <http://lib3.dss.go.th/fulltext/Journal/Environ%20Sci.%20Technology19982001/1999/23,1999%20vol.33,p.4175-4187.pdf> Consultado 04/05/15

OMS Organización Mundial de la Salud, 2008. *Guías de la OMS sobre la calidad del agua potable. 3ª Ed. Italia*. Disponible en http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full1_lowres.pdf Consultado 05/05/15

Prakash, B.; Zaffiro, A. D.; Zimmerman; Munch, D.J.; Wendelken, S. C. y Pepich, B. V.; 2009 US EPA Method 524.3. *Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*; Versión 1.0; U.S. Environmental Protection Agency. Technical Support Center, Office of Ground Water and Drinking Water, Cincinnati, Ohio. United States.

You, K.; Hongbin, Z., 2012. *Comparisons of diffusive and advective fluxes of gas phase volatile organic compounds (VOCs) in unsaturated zones under natural conditions. Advances in Water Resources*, 52, 221–231. Disponible en <http://scholars.library.tamu.edu/vivo/display/n108334SE> Consultado 14/06/16

World Health Organization, 2008. *Guidelines for drinking-water quality 4th ed.* Geneva - Switzerland: World Health Organization. Disponible en <https://apublica.org/wp-content/uploads/2014/03/Guidelines-OMS-2011.pdf> Consultado 04/06/18