

Universidad de Huelva

**Departamento de Química “Profesor José Carlos Vílchez
Martín”**



Desarrollo de métodos de análisis y control de subproductos de desinfección en aguas de abastecimiento público

**Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:**

Antonio Domínguez Tello

Fecha de lectura: 27 de junio de 2017

Bajo la dirección de los doctores:

Ana Arias Borrego

Tamara García Barrera

José Luis Gómez Ariza

Huelva, 2017



Universidad de Huelva

Departamento de Química
"Profesor José Carlos Vílchez Martín"



**Universidad
de Huelva**

Desarrollo de métodos de análisis y control de subproductos de desinfección en aguas de abastecimiento público

**Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:**

Antonio Domínguez Tello

Fecha de lectura: ____ de ____ de 2017

Bajo la dirección de los doctores:

**Ana Arias Borrego
Tamara García Barrera
José Luis Gómez Ariza**

Huelva, 2017



Tesis Doctoral

Desarrollo de métodos de análisis y control de subproductos de desinfección en aguas de abastecimiento público

Antonio Domínguez Tello



**Universidad
de Huelva**

AMB Environmental
Bioanalytical
Chemistry

UNIVERSIDAD DE HUELVA

FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

**Departamento de Química
"Profesor José Carlos Vílchez Martín"**



**Universidad
de Huelva**

**DESARROLLO DE MÉTODOS DE ANÁLISIS
Y CONTROL DE SUBPRODUCTOS DE
DESINFECCIÓN EN AGUAS DE
ABASTECIMIENTO PÚBLICO**

**PROGRAMA DE DOCTORADO:
CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
POR:**

Antonio Domínguez Tello

**DIRECTORES:
Dra. Ana Arias Borrego
Dra. Tamara García Barrera
Dr. José Luis Gómez Ariza**

Huelva, 2017

D. JOSÉ LUIS GÓMEZ ARIZA, Catedrático de Universidad y director del Departamento de Química “Profesor José Carlos Vílchez Martín” de la Universidad de Huelva

HACE CONSTAR QUE:

El presente trabajo de investigación, titulado “Desarrollo de métodos de análisis y control de subproductos de desinfección en aguas de abastecimiento público”, realizado por D. Antonio Domínguez Tello, bajo la dirección de los Profesores Ana Arias Borrego, Tamara García Barrera y José Luis Gómez Ariza, reúne los requisitos necesarios para ser presentado para su exposición y defensa como Tesis Doctoral en el Departamento de Química “Profesor José Carlos Vílchez Martín” de la Universidad de Huelva.

Huelva,_____de_____de 2017

Fdo. Prof. Dr. José Luis Gómez Ariza
DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DESARROLLO DE MÉTODOS DE ANÁLISIS Y CONTROL DE SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN EN AGUAS DE ABASTECIMIENTO PÚBLICO

DIRECTORES:

Fdo. Ana Arias Borrero
Prof. Asociado Universidad

Fdo. Tamara García Barrera
Prof. Titular Universidad

Fdo. José Luis Gómez Ariza
Catedrático de Universidad



UNIVERSIDAD DE HUELVA
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
“PROFESOR JOSÉ CARLOS VÍLCHEZ MARTÍN

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR POR:

Antonio Domínguez Tello

AGRADECIMIENTOS

Con estas palabras me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me han apoyado, animado e influido para sacar adelante el arduo proyecto de ésta Tesis, pero antes quisiera dar respuesta a los que con gran extrañeza me preguntaron las razones por las que, siendo un profesional y padre, decidí embarcarme en un proyecto de semejante dedicación, con miles de horas de laboratorio y despacho extraídas del tiempo disponible después de atender las obligaciones del trabajo diario y la familia. Tres son las razones fundamentales:

Con el convencimiento de que el agua potable es una necesidad básica íntimamente relacionada con la salud de los consumidores y la responsabilidad que ello supone, mi primera motivación ha sido profundizar en el conocimiento y preparación para desempeñar cada día mejor el trabajo que realizo para casi doscientas cincuenta mil personas de la provincia de Huelva, velando por la producción y calidad del agua que llega a los grifos de sus hogares.

La segunda y no menos importante razón han sido mis tres maravillosos hijos a los que he pretendido transmitir con el ejemplo, el espíritu de esfuerzo, superación y calidad en el trabajo, tal como me enseñaron mis padres.

Y la tercera razón ha sido la humilde aportación de conocimientos, esfuerzos, ideas y experiencias adquiridas a lo largo de años de trabajo en el campo de los tratamientos de agua.

Y ahora sí, me gustaría agradecer a mis Directores de Tesis, a Ana Arias por su gran paciencia, talante, simpatía, calidad humana, espíritu de trabajo y su inteligente forma de orientarme en el desarrollo de ésta Tesis. También a Tamara García, por su incondicional apoyo y sus alentadoras palabras para superar momentos de desánimo. Mi más sincero agradecimiento al Profesor José Luis Gomez Ariza por acogerme en su departamento, por su incondicional apoyo y por poner a mi disposición cuantos medios han sido necesarios; considero admirable su gran espíritu de trabajo, su pasión por la investigación apostando e ilusionando a tantos jóvenes, futuros investigadores. A los tres tengo que agradecer de corazón su

apoyo y colaboración, absolutamente imprescindible para llevar a término los objetivos de ésta Tesis.

Agradecer también a mis compañeros de laboratorio por su exquisito trato, ayuda, simpatía e ilusión en el trabajo de investigación. A Belén, Sara, Gema, Rocio, Paqui, Adrián, Miguel Angel, Raul, Verónica, Jessica, Macarena y Rocio, gracias de corazón y mis mejores deseos para vuestro futuro.

A lo largo de mi vida académica y profesional, algunas personas contribuyeron a despertar en mí la curiosidad y el placer por el conocimiento. Me gustaría agradecer por ello a personas como D. Pedro Díaz Alumbrosos, Rafael Román, D. Manuel Gil, Javier Llopart, Carlos Vilchez Lobato, Juan Manuel Díaz, José Antonio González, Rafael Marín, José Antonio López Guerra y Norberto de Jesús Gómez, con los que he tenido la enorme suerte de cruzarme.

Como no podía ser de otra forma, agradezco al Gerente de Giahsa, Juan Ignacio Tomico, la ayuda, datos y muestras facilitadas. La difusión de los resultados obtenidos podrán ser de utilidad a muchos profesionales y empresas Gestoras de Abastecimiento.

También a Javier Llamas y Purificación Galilea por su ayuda y esfuerzo en la mejora de la calidad de los datos analíticos.

Especialmente, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis tres hijos Ana, Juan y Antonio por su ánimo y comprensión en tantas tardes, noches y fines de semana viéndome tras la mesa de mi despacho, en la buhardilla. Agradecer a Antonio, con el que he tenido el placer de compartir conversaciones e inquietudes entre doctorandos, su valiosa ayuda en las correcciones y especialmente en la elaboración de los diseños e impresión 3D, así como sus continuas palabras de ánimo.

Agradecimiento siempre, eterno, a mis padres, Matilde y Antonio.

Y muy especialmente, no tengo suficientes palabras para expresar mi más profundo agradecimiento por su incondicional apoyo, ayuda y comprensión a Rocio Alfaro, mi esposa, que cada día me alimenta de fuerzas e ilusiones para seguir adelante, mi compañera sin la que no entiendo la vida. Sin su ayuda, apoyo y compañía hubiese sido absolutamente imposible llevar a cabo éste proyecto.

A Rocio Alfaro

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS	9
LISTA DE FIGURAS	10
ACRÓNIMOS	13
RESUMEN	17
<i>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</i>	23
1. INTRODUCCIÓN	25
2. DESINFECCIÓN DEL AGUA POTABLE	27
2.1 Reacciones del cloro con compuestos inorgánicos	30
2.2 Reacción del cloro con la materia orgánica. Precursores y formación de subproductos de desinfección (DBPs)	30
2.2.1 Materia orgánica natural	30
2.2.2 Cloración de la materia orgánica natural. Precursores de DBPs	32
3. SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN	37
3.1 Antecedentes históricos	37
3.2 Subproductos de desinfección	39
3.3 DBPs regulados. Trihalometanos	40
3.3.1 Cinética de formación de Trihalometanos	41
3.3.2 Variación estacional y espacial	42
3.3.3 Factores que intervienen en la formación de THMs y su estudio	44
3.3.4 Influencia de la materia orgánica natural (NOM)	45
3.3.5 Influencia de la temperatura del agua	47
3.3.6 Influencia del pH	48
3.3.7 Influencia de la dosis de cloro	48
3.3.8 Influencia del contenido de bromuro	49
3.3.9 Influencia del tiempo de contacto	49
3.4 DBPs no regulados o emergentes	50
3.4.1 Iodo-Trihalometanos	50
3.4.2 Halonitrometanos (HNMs)	51
3.4.3 Haloacetanitrilos (HANs)	51
3.4.4 Halocetonas (HKs)	52
4. TOXICIDAD Y REGULACIÓN DE LOS DPBs	52
5. PROCESOS DE TRATAMIENTO DE POTABILIZACIÓN	56
5.1 Adsorción con carbón activo	59
5.2 Oxidación con ozono	61
5.3. Procesos avanzados de oxidación (AOPs)	62
5.4 Tecnología de membranas	63

6. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DE ANÁLISIS	64
6.1 Técnicas de extracción y preconcentración	64
6.1.1 Microextracción asistida por efervescencia (EA-M)	71
6.2 Técnica cromatográfica y detección	75
6.3 Análisis de THMs e I-THM	76
6.4. Análisis de N-DPBs y HKs	77
7. MODELOS PREDICTIVOS DE FORMACIÓN DE THMs	80
8. DBPs EN AGUAS DE ABASTECIMIENTO	83
8.1 THMs regulados e I-THMs	83
REFERENCIAS	88
<i>CAPÍTULO II. METODOLOGÍA</i>	115
1. HERRAMIENTAS ANALÍTICAS	117
1.1 Estándares y reactivos	117
1.2 Soluciones stock intermedias y de trabajo	118
1.3 Materia de laboratorio y complementario	119
1.4 Instrumentación analítica	119
1.5 Métodos analíticos. Determinación de trihalometanos	122
1.6 Otras técnicas analíticas	123
1.7 Técnicas de extracción y preconcentración de analitos	124
1.7.1 Extracción asistida por efervescencia, con fibra hueca, en espacio de cabeza	127
2. ZONA DE ESTUDIO Y HERRAMIENTAS DE PROCESO	127
2.1 Zona de estudio	127
2.2 Planes de muestreo	130
2.3 Procedimiento de toma de muestras	133
2.4 Variables operacionales y acciones para control de incertidumbres	133
2.5 Procesos de tratamiento	134
REFERENCIAS	137
<i>CAPÍTULO III. VARIACIÓN ESPACIAL Y ESTACIONAL</i>	139
RESUMEN	141
1. INTRODUCCIÓN	142
2. MATERIAL Y MÉTODOS	143
2.1 Zona de estudio	143
2.2. Descripción de los procesos de tratamiento	144
2.3. Plan de muestreo	148
2.4 Métodos analíticos	149
2.5 Análisis estadístico	150
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	151

3.1 Formación de THMs en la planta de tratamiento y el sistema de distribución ..	151
3.2. Variación estacional y espacial de trihalometanos	155
3.3 Factores que influyen en la formación de THMs	158
3.3.1 Influencia de la dosis de cloro aplicada en ETAP	158
3.3.2 Influencia y correlación de la temperatura, pH, COD y dosis de cloro	160
3.3.3 Influencia del tiempo de residencia	161
3.4. Modelos predictivos	162
4. CONCLUSIONES	167
REFERENCIAS	169
<i>CAPÍTULO IV. MODELO PREDICTIVO</i>	173
RESUMEN	175
1. INTRODUCCIÓN	177
2. MATERIALES Y MÉTODOS	179
2.1 Zona de estudio	179
2.2 Plan de toma de muestras	180
2.3 Métodos analíticos	182
2.4 Desarrollo y validación del modelo predictivo	183
2.4.1 Modelo	184
2.4.2 Validación del modelo y aplicación en otros sistemas de distribución	186
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	186
3.1. Variación estacional y espacial de formación de THMs	186
3.2 Influencia del proceso de oxidación. Ensayo de ozonización	187
3.3 Efecto de la materia orgánica natural	189
3.4 Efecto del pH	190
3.5 Efecto de la temperatura del agua	190
3.6 Efecto de la dosis de cloro	191
3.7. Efecto de tiempo de contacto	191
3.8 Efecto del contenido de bromuro	192
3.9 Variables de la reacción	192
3.10 Desarrollo del modelo	193
3.11 Validación del modelo	195
3.12 Aplicación del modelo en diferentes sistemas de abastecimiento	196
3.13 Comparación de la capacidad predictiva de diferentes modelos según el proceso de tratamiento	199
4. CONCLUSIONES	203
REFERENCIAS	204

<i>CAPÍTULO V. ANÁLISIS SIMULTÁNEO THMs, I-THMs</i>	209
RESUMEN	211
1. INTRODUCCIÓN	213
2. MATERIAL Y MÉTODOS	215
2.1 Reactivos y Disoluciones	215
2.2 Toma de muestras	216
2.3 Extracción de analitos mediante HF-LPME	216
2.4 Análisis cromatográfico	218
2.5 Método de optimización	220
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	221
3.1 Selección de disolvente orgánico aceptor	221
3.2 Modo de extracción	222
3.3 Velocidad de agitación	222
3.4 Adición de sal	223
3.5 Diseño experimental. Optimización multivariante	224
3.6 Validación del método	228
3.7 Aplicación en sistemas de abastecimiento de agua	231
4. CONCLUSIONES	237
REFERENCIAS	238
<i>CAPÍTULO VI. ANÁLISIS SIMULTÁNEO 18 DBPs.</i>	243
RESUMEN	245
1. INTRODUCCIÓN	247
2. EXPERIMENTAL. MATERIALES Y MÉTODOS	251
2.1 Productos químicos, reactivos y materiales	251
2.2 Soluciones stock intermedias y de trabajo	251
2.3 Muestreo	252
2.4 Procedimiento de extracción mediante SHF-LPME	253
2.4.1 Dispositivo soporte para microextracción con fibra hueca	253
2.4.2 Extracción de DBPs mediante (SHF)	253
2.5 Análisis de DBPs	256
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	257
3.1 Optimización de la extracción	257
3.1.1 Efectos de las variables de operación (disolvente aceptor, modo de extracción y longitud de fibra)	257
3.1.2 Optimización de la temperatura, tiempo y velocidad de agitación	259
3.1.3 Efecto del pH, adición de sal y modificador orgánico	261
3.2 Mejora de la extracción mediante efervescencia EA-SHF LPME)	264

3.3 Validación del método	271
3.4 Aplicación. Formación de THMs, HNMs, HANs y HKs en muestras de agua de seis sistemas de distribución	272
4. CONCLUSIONES	277
REFERENCIAS	279
CONCLUSIONES FINALES	285
<i>ANEXOS</i>.....	291

LISTA DE TABLAS

Tabla I.1. Niveles de DBPs regulados

Tabla I.2. Revisión de aplicaciones de la efervescencia en análisis químico

Tabla I.3. Métodos de análisis de THMs e I-THMs.

Tabla I.4. Modelos predictivos de formación de THMs en aguas de abastecimiento

Tabla I.5. Formación de HNMs, HANs, HKs en aguas de consumo

Tabla I.6. Formación de I-THMs en aguas de abastecimiento

Tabla II.1. Método Análisis THMs. HS-SPME/GC-MS

Tabla II.2. Resumen plan de muestreo

Tabla III.1. Calidad de agua bruta

Tabla III.2. THMs en agua tratada ETAP Aljaraque

Tabla III.3. THMs en agua del sistema de distribución

Tabla III.4. Influencia de la dosis de cloro en ETAP

Tabla III.5. Matriz de correlación

Tabla III.6. Valores medios de TTHM, temperatura (T), pH, DOC, dosis acumulada de cloro (D) y tiempo de contacto (t)

Tabla III.7. Modelo desarrollado

Tabla IV.1. Descripción de los sistemas de abastecimiento estudiados

Tabla IV.2. Formación de TTHM. Variación estacional y espacial

Tabla IV.3. Matriz de correlación

Tabla IV.4. Opciones de modelo

Tabla IV.5. Evaluación estadística de modelos de TTHM

Tabla IV.6. Calidad del agua bruta influente en ETAPs Aljaraque, Lepe, Riotinto y La Palma

Tabla IV.7. Calidad agua tratada en ETAPs Aljaraque, Lepe, Riotinto y La Palma

Table IV.8. Calidad agua de sistemas de distribución de Aljaraque, Lepe, Riotinto y La Palma

Tabla IV.9. Validación y aplicación del Modelo en dos etapas

Tabla IV.10. Modelos predictivos de TTHM evaluados

Tabla IV.11. Comparativa de la capacidad predictiva de modelos según el proceso de tratamiento

Tabla V.1. Validación del método

Tabla V.2. Matriz experimental RCCD.

Tabla V.3. Respuestas áreas de pico relativos en experimentos RCCD

Tabla V.4. Modelos reducidos.

Tabla V.5. Revisión de métodos analíticos de THMs e I-THMs

Tabla V.6. Presencia de 10 THMs (n=3) en sistemas de abastecimiento de Huelva

Tabla V.7. Sistemas de abastecimiento. Zona de muestreo

Tabla VI.1. Validación del método (EA-SHF LPME GC μ ECD/MS).

Tabla VI.2. Resultados de análisis (n=3) sobre muestras de agua de diferentes sistemas de distribución.

LISTA DE FIGURAS

Fig. I.1 Distribución de ion hipocloroso e hipoclorito en agua según pH y temperatura

Fig. I.2 Etapas del proceso de desinfección

Fig. I.3 Reacción del pentaclororesorcinol formando CHCl_3 y TCAA

Fig. I.4 Cloración de ácido 5,7-dioxooctanoico

Fig. I.5 Cloración de carbohidratos.

Fig. I.6 Formación de DCAN a partir de monocloramino de acetaldehído

Fig. I.7 Formación de iodoformo a partir de compuestos R-Metil carbonílicos

Fig. I.8 Evolución del cloro residual y TOC a temperatura constante (20-30°C) y a pH constante (pH:7)

Fig. I.9 THMs y decaimiento de cloro en función del tiempo de contacto

Fig. I.10 Correlación DOC-UV₂₅₄, n= 72 ETAP Aljaraque (R^2 : 0.85, p: 0.000)

Fig. I.11 Tiempo de contacto-THMs

Fig. I.12 Procesos de tratamiento convencional

Fig. I.13 Procesos de tratamiento avanzado

Fig. I.14 Procesos de tratamiento de potabilización

Fig. I.15 Instalaciones dosificación carbón activo en polvo

Fig. I.16 Filtro carbón activo granular -GAC-

Fig. I.17 Instalaciones ozonización

Fig. I.18 Dosificación H_2O_2 en AOP ($\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2$)

Fig. I.19 Evolución de THMs en aguas de abastecimiento de ciudades españolas en el periodo 2003 a 2014 (fuente: Documentos SINAC)

Fig. II.1 Agilent 6890N GC ECD

Fig. II.2 Trace GC Ultra con trampa de iones ITQ 900 Thermo Fisher Scientific

Fig. II.3 GC Varian CP-3800 con espectrómetro de masas Varian Saturn 2000 MS con trampa de iones

Fig. II.4 HF en U Inmersión directa

Fig. II.5 HF en espiral (SHF) Espacio de cabeza

Fig. II.6 Impresora 3D Prusa i3 p3steel, dispositivo soporte y fibra hueca 10 cm.

Fig. II.7 Dispositivo extracción SPME

Fig. II.8 Esquema de abastecimiento

Fig. II.9 Zona de estudio y puntos de muestreo

Fig. II.10 Esquema proceso convencional con precloración

Fig. II.11 Esquema proceso convencional con adsorción por PAC

Fig. II.12 Esquema proceso tratamiento Avanzado con ozonización y GAC

Fig. II.13 Esquema proceso tratamiento convencional con oxidación por permanganato y GAC (opcional)

Fig. III.1 Esquema Sistema de Abastecimiento del Andévalo y Costa de Huelva

Fig. III.2 Procesos de Tratamiento ETAP Aljaraque

Fig. III.3 Efecto de crecimiento de algas y adherencia de flóculos en lamelas

Fig. III.4 THMs en agua tratada en ETAP según proceso de tratamiento

Fig. III.5 THMs en agua del sistema de distribución según proceso de tratamiento

Fig. III.6 Variación estacional de THMs en agua del sistema de distribución según el proceso de tratamiento.

Fig. III.7 TTHM en el sistema de distribución según la distancia a ETAP.

Fig. III.8 Variación Espacial de TTHMs en el sistema de distribución según proceso.

Fig. III.9 Validación de modelos.

Fig. IV.1 Zona de estudio

Fig. IV.2 Esquema del modelo

Fig. IV.3 Efecto de la ozonización

Fig. IV.4 Validación del modelo

Fig. IV.5 Aplicación de modelo predictivo en dos etapas. TTHMs medido vs. Calculado

Fig. IV.6 Modelo predictivo en dos etapas, aplicación global sobre tres sistemas de abastecimiento.

Fig. V.1 Esquema de extracción con fibra hueca

Fig. V.2 Cromatograma GC- μ ECD. 1 μ g/L de cada THM4 y 0,1 μ g/L de cada I-THM

Fig. V.3 Selección del disolvente aceptor y modo de extracción

Fig. V.4 Selección de la velocidad de agitación en extracción

Fig. V.5 Selección de la velocidad de agitación en extracción

Fig. V.6 Gráfico superficie combinada 3D para optimización de variables

Fig. V.7 Esquema de zonas de abastecimiento analizadas.

Fig. VI.1 Despiece del dispositivo soporte de fibra para extracción en espiral (SHF)

Fig. VI.2 Extracción con dispositivo soporte de fibra (SHF)

Fig. VI.3 Impresora 3D prusa i3 p3steel y dispositivo soporte

Fig. VI.4 Selección del disolvente aceptor y modo de extracción

Fig. VI.5 Selección de la longitud de fibra hueca

Fig. VI.6 Selección de la temperatura de extracción

Fig. VI.7 Selección del tiempo de extracción

Fig. VI.8 Efecto del pH de la muestra

Fig. VI.9 Efecto de la adición de sal sobre la eficiencia de extracción

Fig. VI.10 Efecto de la adición de modificador orgánico sobre la eficiencia de extracción

Fig. VI.11 Efecto de la relación molar de precursores de efervescencia (donador-fuente)

Fig. VI.12 Efecto de la efervescencia y modificador orgánico

Fig. VI.13 Efecto de la efervescencia y pH

Fig. VI.14 Efecto del peso de la mezcla efervescente

Fig. VI.15 Efecto de la temperatura y el tiempo de extracción asistida con efervescencia

Fig. VI.16 Cromatograma GC- μ ECD 5 μ g/L A)EA-SHF LPME; B)SHF LPME

Fig. VI.17 Comparativa de métodos M1 (SHF LPME) con M2 EFF (EA-SHF LPME)

ACRÓNIMOS

ACRÓNIMOS	SIGNIFICADO
ABS	acrilonitrilo butadieno estireno
AON	materia orgánica procedente de algas
AOPs	procesos avanzados de oxidación
CFS	Coagulación – floculación – sedimentación
COD	carbono orgánico disuelto
D	dosis acumulada de cloro
DBPFP	Potencial de formación de subproductos de desinfección
DBPs	subproductos de desinfección
DE	extracción directa
DLLME	microextracción en fase líquida dispersiva
DOC	carbono orgánico disuelto
DS	sistema de distribución
EA-	-asistida con efervescencia
EI	impacto de electrones
EOM	materia orgánica extracelular
ETAP	Estación de tratamiento de aguas potables
GAC	carbón activo granular
GC ECD	cromatografía de gases con detector de captura electrónica
GC MS	cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas
HAAs	ácidos haloacéticos
HAcAms	haloacetamidas
HANs	haloacetanitrilos
HF LPME	Microextracción en fase líquida con fibra hueca
HKs	halocetonas
HNMs	halonitrometanos
HRT	rango alto de temperaturas
HS	espacio de cabeza directo

HS-SPME	micro extracción en fase sólida sobre espacio de cabeza
IOM	materia intracelular
IS	patrón interno
I-THMs	iodo-trihalometanos
LD	límite de detección
LLE	extraccion liquido-liquido
LPME	microextracción en fase líquida
LQ	límite de cuantificación
LRT	rango bajo de temperaturas
MF	microfiltración
MTBE	metil tert-butil eter
MW	peso molecular
MX	halofuranonas
NCI	Instituto Nacional del Cáncer
N-DBPs	subproductos de desinfección nitrogenados
NF	nanofiltracion
NOM	materia orgánica natural
NTU	unidad nefelométrica de turbidez
PAC	carbón activo en polvo
PLA	ácido poliláctico
POC	carbono orgánico particulado
pre-O ₃	preoxidación con ozono
pre-KMnO ₄	preoxidación con permanganato potásico
RCCD	diseño de experimentos con compuesto central rotatable
RO	osmosis inversa
SCADA	Sistema de supervisión, control y adquisición de datos
SDME	microextracción en fase líquida sobre gota de disolvente
SF	filtración con arena de sílice
SHF	fibra hueca en espiral
SINAC	sistema información nacional de aguas de consumo

SLM	membrana líquida soportada
SPE	extracción en fase sólida
SPME	microextracción en fase sólida
SUVA	absorbancia específica
THM4	Trihalometanos regulados
THMFP	potencial de formación de trihalometanos
THMs	trihalometanos
TOC	carbono orgánico total
TTHM	total trihalometanos
UF	ultrafiltración
USEPA	Agencia de protección ambiental de Estados Unidos
UV ₂₅₄	absorbancia a 254 nm
VOC	compuestos orgánicos volátiles
WHO	Organización Mundial de la Salud

RESUMEN

Los subproductos de desinfección (DBPs) son compuestos tóxicos que se forman durante la desinfección del agua de consumo por reacción del cloro con sustancias orgánicas precursoras. Entre los casi ochocientos DBPs conocidos, los trihalometanos (THMs) y ácidos haloacéticos son los más estudiados por sus evidencias tóxicas, estando regulados por la reglamentación sanitaria internacional. El resto, denominados DBPs no regulados o emergentes tienen una mayor toxicidad y están presentes en el agua potable en concentraciones muy bajas. Aunque los beneficios sanitarios de la desinfección con cloro superan a los efectos tóxicos conocidos, en los últimos años ha aumentado la preocupación por la presencia de éstos compuestos en el agua potable.

Históricamente el conocimiento de los DBPs ha estado vinculado al desarrollo y aplicación de técnicas analíticas sensibles para su detección y cuantificación, especialmente en el caso de los DBPs emergentes, presentes en el agua potable en concentraciones muy bajas ($\mu\text{g/L}$ o ng/L).

Desde su descubrimiento en aguas de consumo en 1974, los mecanismos de formación de los DBPs, especialmente los trihalometanos (THMs) han sido ampliamente estudiados tanto en laboratorios como a escala real, sin embargo aún hoy no se conocen en profundidad, debido a la diversidad, variabilidad y heterogeneidad de los factores que intervienen. Así, se han desarrollado numerosos modelos empíricos para tratar de simular y controlar la formación de THMs en aguas de consumo a escala real, pero dada su complejidad e interacciones, dichos modelos se limitan a la aplicación específica en los sistemas de abastecimiento donde fueron desarrollados, sin que se haya obtenido hasta el momento un modelo con capacidad predictiva suficiente para su aplicación universal.

Por todo ello, ésta Tesis se ha basado en dos ejes fundamentales:

- El estudio a escala real de los factores que intervienen en la formación de THMs en aguas de consumo durante los procesos de tratamiento y su evolución a lo largo de los sistemas de distribución, así como el desarrollo de modelos predictivos para su control y minimización.
- El desarrollo de nuevos métodos analíticos con capacidad para la determinación simultánea de subproductos de desinfección regulados y emergentes en aguas de consumo.

Sobre estos dos ejes, los trabajos desarrollados a lo largo de ésta Tesis se resumen en los siguientes puntos:

1. Estudio de los factores que intervienen en la formación de THMs en un sistema de abastecimiento, su evolución estacional y espacial así como la influencia de los procesos de tratamiento aplicados.

El estudio realizado en el sistema de abastecimiento de la ETAP de Aljaraque (Huelva) entre Febrero de 2005 y enero de 2012, obteniendo una base de datos de 600 muestras, mostró una clara influencia de los procesos de tratamiento sobre la formación de trihalometanos en el agua del sistema de distribución. El tratamiento más efectivo y estable para la minimización de trihalometanos, entre los cuatro estudiados, fue el proceso avanzado con oxidación por ozono y adsorción con carbón activo granular. Se comprobó una significativa variación estacional, con valores medios de THMs en verano entre 1,17 y 1,85 veces superior a los obtenidos en invierno; igualmente se comprobó una clara variación espacial, con concentraciones de THMs en los puntos de consumo mas alejados, entre 1,1 y 1,7 veces superior a las obtenidas en el agua tratada a la salida de la ETAP. Se demostró que tanto la variación estacional como espacial de THMs en el agua del sistema de distribución estaban claramente vinculadas al proceso de tratamiento aplicado en la ETAP. Entre las variables que intervienen en la formación de THMs se comprobó correlación con la materia orgánica, ión bromuro, temperatura, tiempo de contacto y pH del agua. También se halló correlación con la dosis acumulada de cloro o suma de dosis aplicada durante el tratamiento y las rechloraciones. Finalmente se desarrollaron modelos predictivos de formación de trihalometanos por cada proceso de tratamiento que pueden ser empleados para el control de calidad y como herramienta de gestión de los procesos de tratamiento.

2. Desarrollo de un modelo predictivo en dos etapas para el control de trihalometanos en ETAPs y sistemas de distribución.

Los THMs y otros DBPs inician su formación durante el proceso de tratamiento por reacción del cloro con la materia orgánica precursora contenida en el agua de origen; seguidamente continúan formándose a largo del sistema de distribución por reacción del cloro residual y el añadido en las rechloraciones con la materia orgánica precursora no eliminada en el tratamiento y la materia orgánica presente en las tuberías de transporte, los

depósitos y redes del sistema de distribución. Así, puede decirse que la formación de THMs se produce en dos etapas: 1) el proceso de tratamiento y 2) el sistema de distribución. En esta sección de la Tesis se desarrolló, por primera vez, un modelo predictivo de formación de THMs en dos etapas, con el objetivo de obtener buena capacidad predictiva y adaptabilidad a diferentes condiciones de contorno tanto de tratamientos como de características del sistema de distribución. El modelo se desarrolló mediante análisis de regresión múltiple con datos del sistema de abastecimiento de la ETAP de Aljaraque entre Enero de 2007 y Julio de 2012 con tres procesos de tratamiento diferentes. Posteriormente fue validado en el mismo sistema de abastecimiento, con una base de datos obtenida entre de 2011 y mayo de 2015. Para evaluar su adaptabilidad a diferentes condiciones de contorno, el modelo fue aplicado en tres sistemas de abastecimiento distintos de la provincia de Huelva, obteniendo buenos resultados. Finalmente se comparó la capacidad predictiva del nuevo modelo con otros publicados, verificándose su adaptabilidad a diferentes condiciones de tratamiento.

3. Desarrollo de métodos para el análisis simultáneo de DBPs regulados y emergentes en aguas de abastecimiento

En esta Tesis se desarrollaron dos métodos para el análisis de un total de 24 DBPs en aguas de consumo. La reglamentación sanitaria en España y Europa exige el control rutinario de los DBPs regulados o THMs en el agua tratada en las ETAPs, depósitos y redes de abastecimiento, por lo que se dispone de suficientes datos y métodos acreditados para el análisis de THMs; sin embargo dado que dicha reglamentación no exige el control de los DBPs emergentes, actualmente existe muy poca información sobre los contenidos y métodos analíticos de éstos compuestos en aguas potables.

Los dos métodos desarrollados en ésta Tesis tienen el objetivo común de simultanear la determinación de los cuatro trihalometanos regulados con otros DBPs emergentes, permitiendo en un solo proceso analítico, ampliar la gama de compuestos a evaluar; no obstante el análisis simultáneo entraña dificultades debido a los diferentes órdenes de magnitud de concentraciones en que se encuentran los THMs ($\mu\text{g/L}$) y los DBPs emergentes (ng/L). Para solventar éste problema se necesita una eficaz etapa de preconcentración de analitos, empleándose para ello la microextracción en fase líquida con membrana de fibra hueca que obtuvo los bajos límites de detección requeridos para la aplicación, además de otras

ventajas como la ausencia de contaminación cruzada y un reducido consumo de disolvente.

Así, se desarrolló un método para el análisis simultáneo de los cuatro trihalometanos regulados y seis iodo-trihalometanos, basado en HF-LPME GC/ μ ECD. La optimización de las condiciones de extracción se realizó mediante análisis univariante seguido de un diseño de experimentos por compuesto central rotatable. La validación del método mostró muy bajos límites de detección, buena linealidad, repetibilidad y recuperación. El nuevo método fue aplicado en aguas de siete sistemas de distribución de la provincia de Huelva.

Se desarrolló un segundo método analítico para la determinación simultánea de dieciocho DBPs, incluyendo los cuatro trihalometanos regulados, seis halonitrometanos, seis haloacetoneitrilos y dos haloacetonas. La extracción y preconcentración de los analitos se realizó mediante microextracción en fase líquida con fibra hueca, en espacio de cabeza dispuesta, por primera vez, en espiral (SHF). La detección y cuantificación de analitos se realizó mediante GC/ μ ECD comprobándose posteriormente mediante GC/MS. Para la mejora de la difusión de los analitos en el espacio de cabeza y la extracción a partir de la fibra hueca se emplearon, por primera vez, burbujas de CO₂ generadas por efervescencia a partir de una mezcla de ácido cítrico y bicarbonato sódico. La extracción se hizo en espacio de cabeza, con piezas de fibra hueca de 10 cm de longitud. La extracción requirió el uso de un dispositivo soporte especialmente diseñado para ello. Dicho dispositivo se diseñó mediante técnicas CAD/CAM y se fabricó con material termoplástico -ácido poliláctico- mediante una impresora 3D. El diseño y construcción de piezas por impresión 3D puede abrir expectativas hacia futuras aplicaciones “a medida” que ayuden a mejorar métodos y técnicas analíticas. Se comprobó una mejora global del proceso de extracción con la aplicación del efecto de efervescencia. El nuevo método obtuvo bajo límites de detección, buena linealidad, repetibilidad y recuperación, pudiendo ser aplicado en el control de aguas de abastecimiento.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

En 1974 el químico holandés Johannes Rook descubrió cloroformo y otros trihalometanos en aguas de consumo, atribuyendo su formación a la reacción del cloro desinfectante con la materia orgánica del agua. El descubrimiento de los trihalometanos (THMs) fue corroborado el mismo año de forma independiente por un grupo de científicos de la Agencia de Protección Ambiental americana (USEPA) encabezado por Thomas Bellar. Dos años más tarde, en 1976 el Instituto Nacional del Cáncer de Estados Unidos publicó los resultados de un bioensayo sobre el cloro que mostraba una fuerte evidencia de tumores hepáticos en ratones. Este descubrimiento cambió el rumbo de los usos del cloro, que hasta ese momento había sido empleado como anestésico y como aditivo en numerosos productos de consumo tal como dentríficos y jarabes. También impulsó el establecimiento de bases sobre la calidad sanitaria del agua de consumo.

En 1980 se detectaron Ácidos Haloacéticos (HAAs) en aguas potables y tres años más tarde otros compuestos como los Haloacetónitrilos, Halonitrometanos, Halocetonas y Cloropicrín. A partir de ese momento la comunidad científica ha desplegado una intensa labor investigadora que ha propiciado la identificación de más de 800 subproductos de desinfección (DBPs) en aguas de consumo y ha aportado un importante nivel de conocimiento sobre los mecanismos que afectan a su formación, los efectos que estos compuestos sobre la salud, así como el desarrollo de nuevos procesos, modelos predictivos y técnicas de control para su minimización.

Este avance en el conocimiento de los DBPs ha sido posible gracias al continuo desarrollo de técnicas analíticas de extracción, detección y cuantificación de compuestos orgánicos. A finales de los años sesenta y principios de los setenta el análisis de trazas orgánicas por cromatografía de gases y detección por captura de electrones y espectroscopia de masas mejoró sustancialmente la sensibilidad analítica y permitió la detección y cuantificación de los THMs y otros DBPs que hasta ese momento habían sido indetectables. Los métodos de preparación y preconcentración de muestras han evolucionado en los últimos años con técnicas de microextracción en fase sólida (SPME) y en fase líquida (LPME) que consiguen una elevada eficiencia de extracción de analitos de forma sencilla, rápida y con el mínimo empleo de reactivos y disolventes.

En un contexto histórico en el que se presumía que el cáncer podría atribuirse a la exposición a carcinógenos ambientales y en respuesta a la

preocupación social suscitada por los descubrimientos de efectos negativos de los DBPs sobre la salud, en 1978 se establecieron los primeros límites reglamentarios. Actualmente la USEPA limita el contenido de THMs y HAAs en aguas de consumo a 80 µg/L y 60 µg/L, respectivamente y la Unión Europea estableció el límite de THMs en 100 µg/L. Para garantizar el cumplimiento de los límites reglamentarios, se han desarrollado nuevas tecnologías de potabilización evolucionando desde los tratamientos convencionales a procesos avanzados. El cloro sigue siendo el desinfectante más empleado por su eficacia, reducido coste y remanencia; sus beneficios en el control de enfermedades de transmisión hídrica son incuestionables, a pesar de que más de 300 DBPs están directamente relacionados con su uso.

Los THMs son los DBPs más comunes en el agua potable y por tanto los más estudiados por su evidencia tóxica para la salud y los límites reglamentarios establecidos. Se han publicado numerosos métodos analíticos, estudios epidemiológicos, modelos cinéticos y predictivos de su formación así como numerosos estudios de casos reales, pero a pesar de ello no se conoce en profundidad el comportamiento de formación de los THMs durante los tratamientos y su evolución a lo largo de los sistemas de distribución, debido a la amplia variedad y variabilidad de factores que intervienen.

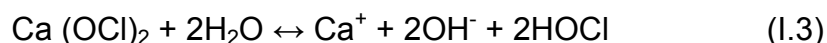
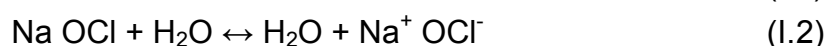
Los DBPs no regulados o emergentes como los halonitrometanos, haloacetanitrilos, halocetonas y los iodo-trihalometanos están presentes en el agua potable en concentraciones muy bajas aunque su toxicidad es mayor que la de los THMs. Hasta el momento son escasos los estudios sobre estos compuestos a escala real y por ello es necesario continuar con el esfuerzo investigador para la mejora de los métodos de análisis, el conocimiento de los mecanismos de formación, los efectos sobre la salud y los tratamientos con el objetivo de controlar y minimizar el contenido de los DBPs emergentes en aguas de consumo.

2. DESINFECCIÓN DEL AGUA POTABLE

La desinfección del agua consiste en la eliminación o inactivación de los microorganismos patógenos presentes, sin alcanzar la esterilización. Los desinfectantes químicos más empleados son el cloro (cloro gas, hipoclorito sódico, hipoclorito cálcico), dióxido de cloro, cloraminas y ozono.

El cloro fue descubierto por el químico Carl Wilhel Sheele en Suecia en 1774. En 1849 el médico inglés John Snow planteó su uso como desinfectante, empleándose por primera vez en 1854 en el agua de consumo de Londres para combatir una epidemia de cólera. A pesar del éxito conseguido, el uso del cloro como desinfectante no se inició hasta 1900 en Gran Bretaña, extendiéndose a otros países occidentales lo que permitió la reducción de casos de fiebres tifoideas (White 1999). La primera planta de producción de cloro de la que se tiene referencia se construyó en Middelkerke (Bélgica) en 1902. El empleo del cloro como desinfectante contribuyó a reducir drásticamente la incidencia de enfermedades de transmisión hídrica en los países occidentales; este importante avance se ha llegado a considerar como el mayor logro de salud pública del siglo XX. Actualmente el cloro sigue siendo el desinfectante de agua mas empleado.

En la práctica el cloro se aplica al agua bajo diferentes presentaciones comerciales químicamente equivalentes: cloro gas (I.1), hipoclorito sódico (I.2) o hipoclorito cálcico (I.3). En cualquiera de sus formas, el cloro en contacto con el agua se hidroliza formando ácido hipocloroso (HOCl) (I.4) e ión hipoclorito (OCl⁻) (I.5) con pKa = 7,8.



La disociación del HOCl es reversible según el pH y la temperatura. La elevación del pH desplaza la reacción hacia la formación del ión hipoclorito mientras que la reducción del pH favorece la presencia del ácido hipocloroso. La forma neutra HOCl facilita la desinfección química o destrucción de los microorganismos patógenos, por su mayor capacidad de penetración a través de la membrana de los microorganismos patógenos, con carga ligeramente negativa; así la forma HOCl tiene un alto potencial desinfectante, ochenta veces superior que la forma eléctrica negativa OCl⁻ (White 1974).

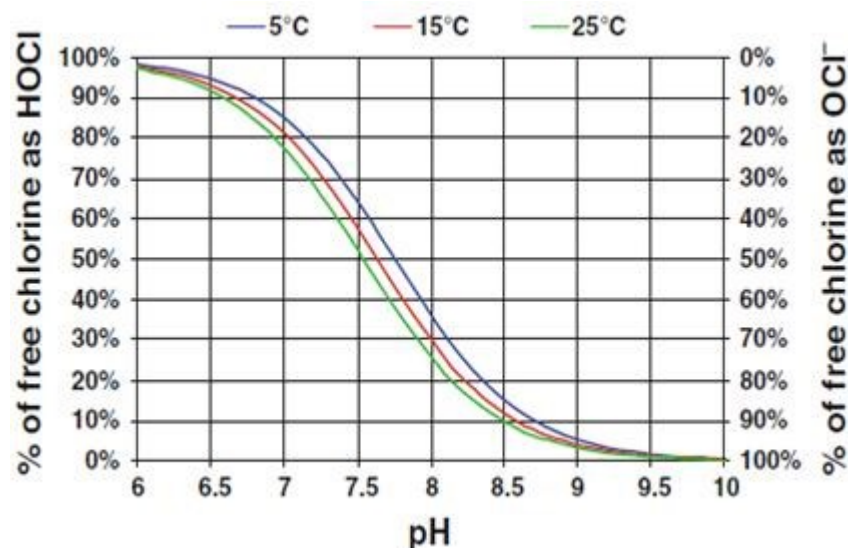


Fig. I.1 Distribución de ion hipocloroso e hipoclorito en agua según pH y temperatura (Brown et al., 2011)

En aguas con pH inferior a 5,0 predomina el cloro molecular (Cl_2). En el rango de pH entre 5,0 y 7,5 aumenta la presencia de HOCl y a valores de pH superiores a 7,5 se incrementa el ion hipoclorito (OCl^-). Por tanto, el poder desinfectante del cloro decrece cuando el pH es elevado. Además de pH otros factores que influyen sobre la eficiencia de la desinfección son la temperatura, el tiempo de contacto, el tipo y concentración de microorganismos, la dosis de cloro y características del agua como la turbidez. En la práctica la desinfección se realiza aplicando una dosis de desinfectante durante un tiempo de contacto suficiente para inactivar los microorganismos patógenos presentes. Puede medirse mediante el producto ($c \times t$) donde c es la concentración del cloro libre (mg/L) y t es el tiempo de contacto en minutos requerido para la inactivación de los patógenos

El cloro reacciona indistintamente con las sustancias orgánicas e inorgánicas y actúa como agente antimicrobiano. Generalmente en aguas naturales las especies inorgánicas en un estado reducido de valencia, como el hierro, manganeso, bromuros y amonio reaccionan con gran rapidez completándose en segundos (Deborde et al., 2008; Vasconcelos et al., 1997; Warton et al., 2006).

La reacción del cloro con la materia orgánica natural (NOM) contenida en el agua generalmente es lenta, según su naturaleza. En las aguas de origen superficial coexisten sustancias orgánicas e inorgánicas con diferentes concentraciones y diferentes grados de reactividad. El cloro reacciona de forma gradual en un proceso que puede durar entre varias horas a varios días (Clark 1998). Además del proceso de tratamiento, el cloro también reacciona con el biofilm y sedimentos depositados en el interior de tuberías y depósitos de los sistemas de distribución (Vasconcelos et al., 1997), siendo ésta la principal causa del

“decaimiento” o disminución de la concentración de cloro residual libre a lo largo del sistema de distribución, por lo que generalmente se requiere la recloración del agua en los depósitos. Por tanto la demanda total de cloro en un sistema de distribución de agua es la suma del cloro requerido para la desinfección a salida de la planta de tratamiento más el cloro requerido en recloración para alcanzar el valor de cloro residual libre que garantice la desinfección del agua en el grifo del consumidor.

La reglamentación técnico sanitaria de calidad de aguas de Andalucía exige el mantenimiento permanente de la concentración de cloro residual libre entre 0,2 y 1,0 mg/L en el agua de las redes de distribución (D70/2009). En el proceso de desinfección se distinguen cuatro etapas, según se muestra en la figura I.2. En la primera etapa (1) el cloro inicial añadido es consumido durante la reacción con la materia orgánica y compuestos inorgánicos presentes en el agua; en la segunda etapa el cloro se combina con el nitrógeno amoniacal presente formando cloraminas (2); la reacción continúa hasta alcanzar su máximo de formación de cloraminas (3). Con el aumento de dosis de cloro, las cloraminas son oxidadas y destruidas hasta un mínimo de reacción denominado “punto de ruptura” (4) a partir del cual la reacción apenas progresa quedando el cloro libre (ácido hipocloroso e ion hipoclorito) disponible para su función desinfectante.

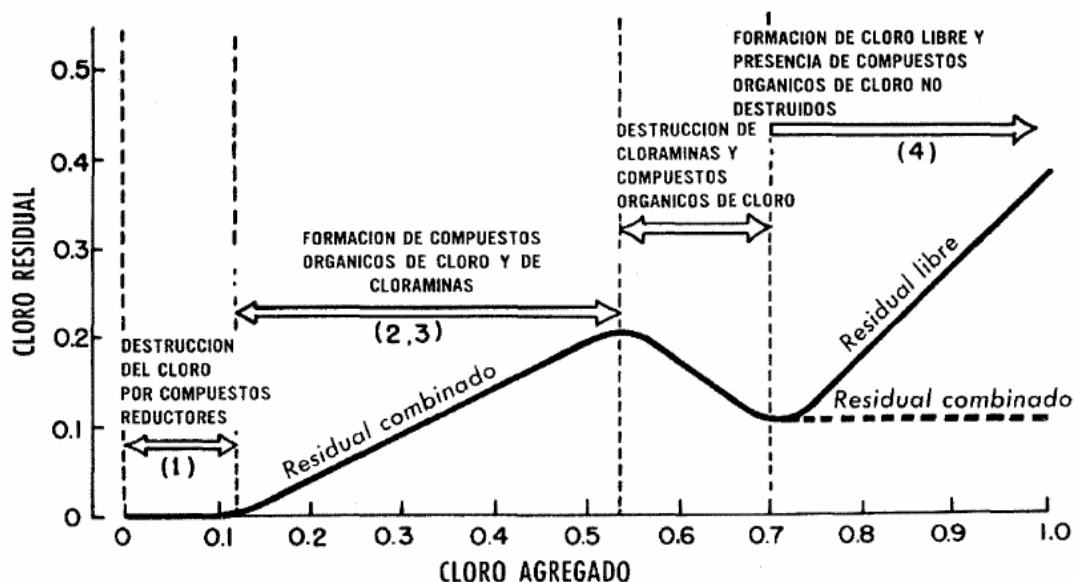


Fig. I.2 Etapas del proceso de desinfección (Wolfe et al., 1984).

2.1 Reacciones del cloro con compuestos inorgánicos

El cloro reacciona con el nitrógeno amoniacal y proteínas presentes en el agua formando monocloraminas (NH_2Cl), dicloraminas (NHCl_2) o tricloraminas (NCl_3), según el pH, la temperatura y la relación cloro/amoniaco (Diehl et al., 2000; Martí 2003; Qiang et al., 2004). Durante la oxidación con cloro puede liberarse bromo e iodo, que al igual que el cloro tienen propiedades electrofílicas pudiendo formarse compuestos bromados e iodados (Bichsel et al., 2000). Los iones bromuros presentes son oxidados por el ácido hipocloroso para formar ácido hipobromoso (HBrO) que puede reaccionar con los compuestos amoniacales presentes formando mono-, di- y tri-bromaminas. La reacción de los compuestos amoniacales con los iones bromuro es reversible a diferencia de la reacción con cloro (Amy et al., 1991).

Los iones bromuro y yoduros presentes en el agua son fuentes de halógenos y por tanto precursores de subproductos de desinfección (DBPs) bromados y yodados, debido a que los ácidos hipobromoso e hipoiodoso pueden reaccionar con la NOM para generar sus correspondientes DBPs. (Richardson 2011).

Al igual que los haluros, la oxidación de las especies de SO_3^{-2} , CN^- y NO_2^- presentes en el agua, se produce por reacción electrofílica con HOCl a partir de Cl^+ formando ClSO^{-3} , ClCN y ClNO^{-2} que tras su hidrólisis forma SO_4^{-2} , OCN^- y NO_3^- respectivamente (Deborde et al., 2008; Johnson et al., 1991). El mismo mecanismo de reacción con cloro es aplicable al arsénico contenido en el agua, generando un producto intermedio de As(III)Cl^+ para las tres especies principales de As(III) . Después de la hidrólisis se forma Cl^- y As(V) (Dodd et al., 2006).

En aguas naturales también existen formas de hierro y manganeso divalente disueltas, susceptibles de oxidación con cloro, generando precipitados o flóculos de Fe(OH)_3 y MnO_2 que pueden ser separados por coagulación/floculación/sedimentación y filtración (White 1999).

2.2 Reacción del cloro con la materia orgánica. Precursores y formación de subproductos de desinfección (DBPs)

2.2.1 Materia orgánica natural

La materia orgánica natural es una mezcla de sustancias orgánicas de descomposición y metabolismo de células, susceptible de separación en distintas fracciones: sustancias húmicas o fracción hidrófoba (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y humina) y sustancias no húmicas o fracción hidrófila (carbohidratos, proteínas, péptidos, aminoácidos, ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos y lípidos e hidrocarburos en bajísima concentración). La materia orgánica natural (NOM) del agua es característica de cada ecosistema acuático (Thurman 1985).

Puede medirse como carbono orgánico disuelto (DOC) que es la fracción de la materia orgánica con tamaño superior a 0,45 micras, siendo el carbono orgánico particulado (POC) la fracción retenida por el filtro. El carbono orgánico total (TOC) corresponde a la medida de la materia orgánica total disponible o suma de DOC y POC. Los parámetros indirectos absorbancia a 254 nm (UV_{254}) y absorbancia específica (SUVA) o relación entre UV_{254} y DOC aportan información sobre la reactividad de la materia orgánica o capacidad de formación de DBPs así como los vínculos aromáticos de las sustancias húmicas contenidas (Amy, Chadik, et al., 1987) El carbono orgánico disuelto generalmente es la fracción más abundante en la NOM y representa sobre el 90% en aguas superficiales (Owen D.M. 1993; Thurman 1985).

La compleja mezcla que conforma la materia orgánica puede caracterizarse atendiendo a su solubilidad en agua a diferentes pHs, sus pesos moleculares y el contenido de grupos funcionales, en ácidos húmicos, fúlvicos y humina (Swift 1996). Los ácidos fúlvicos son el grupo mayoritario de la NOM y representa sobre un 60% de las sustancias húmicas. Su composición química depende de la vegetación, acidez, humedad y composición del suelo de origen. Generalmente representan entre el 20 y 80% del DOC, es la fracción de menor peso molecular (entre 500 y 2000 Da), la más refractaria o de mayor dificultad de degradación. Los ácidos fúlvicos son solubles en medio ácido y básico, son escasamente aromáticos, menos condensados y polimerizados que los ácidos húmicos y tienen mayoría de cadenas alifáticas y grupos funcionales carboxílicos y fenólicos (Thurman 1985).

Los ácidos húmicos representan alrededor del 20% de las sustancias húmicas, tienen estructura aromática (fenoles, polifenoles, compuestos poliaromáticos) unida a grupos alifáticos (carbohidratos, aminoácidos, péptidos, proteínas). Dada su alta proporción de grupos aromáticos frente a grupos carbonilo y carboxilo, es la fracción de mayor peso molecular, entre 2000 y 5000 Da (Krasner et al., 2006; Thurman 1985), son insolubles en medio ácido, solubles en medio básico y están mayormente condensados y polimerizados.

Otra fracción importante de la materia orgánica son las algas unicelulares en condiciones de floración ("algal bloom") que contribuyen al TOC. Esta fracción puede ser eliminada en el tratamiento de potabilización mediante coagulación/floculación/sedimentación o flotación (Bolto et al., 2002; Cheng et al., 2003).

2.2.2 Cloración de la materia orgánica natural. Precursores de DBPs

Al aplicar cloro en cualquiera de sus formas sobre la materia orgánica disuelta en el agua, éste se hidroliza formando ácido hipocloroso (HOCl) que reacciona mediante ataque electrofílico con las fracciones de la NOM ricas en electrones (Deborde et al., 2008). El cloro reacciona con rapidez con las aminas formando cloraminas; también los restos de azufre reducido y las sustancias aromáticas activadas son altamente reactivos frente al cloro, con constantes de velocidad altas (Armesto et al., 2000). Algunas especies contenidas en la materia orgánica natural, como los alquenos y alcoholes, en condiciones normales reaccionan lentamente y no tienen relevancia en los tratamientos del agua. Según estudios cinéticos la reactividad del cloro con los compuestos orgánicos contenidos en la NOM sigue el siguiente orden: grupos reducidos de azufre > aminas primarias y secundarias > fenoles, aminas terciarias >> enlaces dobles, carbonilos, amidas (Deborde et al., 2008).

La composición de la NOM determina la formación de DBPs siendo las fracciones más hidrófobas y ácidas sus principales precursores. La formación de DBPs tiene una correlación proporcional con el contenido de carbono aromático contenido en la NOM ya sea de procedencia natural o antropogénica. Igualmente, la presencia de algas y otros compuestos nitrogenados en la materia orgánica actúan como importantes precursores de los N-DBPs (S.E. Hrudey 2012).

Gran parte de la fracción hidrófoba de NOM está formada por sustancias húmicas incluyendo a los ácidos húmicos y fúlvicos, componentes principales del humus. El humus procede de la vegetación terrestre y tiene un alto contenido de lignina cuya estructura química es aromática, siendo ésta la principal causa del alto grado de aromaticidad, alta absorción UV, color y capacidad para formar agregados moleculares de las sustancias húmicas (Goel et al., 1995).

La formación de los diferentes grupos de DBPs se asocia con grupos funcionales específicos contenidos en la materia orgánica en su reacción con los diferentes desinfectantes. En cuanto a los mecanismos de formación de los THMs existen varios tipos de precursores, destacándose el resorcinol como uno de los principales entre las estructuras fenólicas (Gallard et al., 2002). El cloro reacciona con compuestos aromáticos por sustitución electrofílica. En presencia de un grupo donador de electrones y orto-para, por ejemplo fenol, la cloración por etapas ocurre en las posiciones 2, 4 y 6 respectivamente, para formar THMs. Boyce y Hornig (Boyce et al., 1983) propusieron un mecanismo de reacción para el resorcinol comenzando por una sustitución electrofílica, seguida de la apertura oxidativa del anillo aromático, adición y descarboxilación. La reacción tiene lugar en el carbono activado no sustituido entre los dos grupos funcionales hidroxilos. Finalmente, la

fragmentación de la molécula (en A) forma el cloroformo, mientras que la ruptura (en B) permite la formación de un ácido haloacético (Fig. I.3)

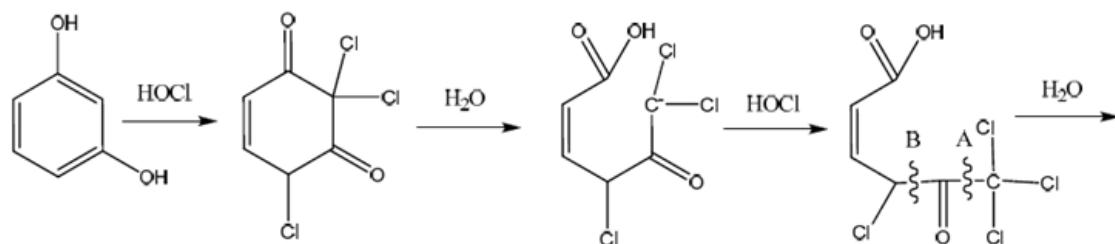


Fig. I.3 Reacción del pentaclororesorcinol formando CHCl_3 y TCAA. Figura adaptada desde (Rook 1977).

A pesar de su baja reactividad los ácidos fúlvicos son los principales contribuyentes a la formación de DBPs debido a que están presentes en mayor proporción; los ácidos húmicos, son una fracción minoritaria entre las sustancias húmicas acuáticas, sin embargo dada su elevado contenido en carbono aromático tienen un alto potencial de formación de trihalometanos. (Pomes et al., 1999)

Después de los THMs, los HANs y HKs son considerados como los principales DBPs derivados de la reacción del cloro con ácidos húmicos (Reckhow et al., 1990) siendo la formación de HANs la mayor entre ambos, debido a la presencia de fracciones hidrófilas básicas (Chen et al., 2010)

En general, los ácidos carboxílicos sencillos como el ácido ascórbico o el ácido acético, tienen una constante de reacción muy baja y no interactúan significativamente con el cloro (Prütz 1998) Sin embargo hay excepciones como ciertos ácidos β -dicarbonilos que presentan alta reactividad, formando THMs y HAAs. Es difícil dilucidar la reactividad específica del cloro con los ácidos carboxílicos contenidos en la NOM del agua, debido a que generalmente están asociadas a sustancias húmicas y aminoácidos con alta reactividad. Se ha comprobado una elevada formación de DBPs a partir del ácido 3-oxopentanoedioico (un ácido β -dicarbonilo) a pH 5.5 (Dickenson et al., 2008; Sharp et al., 2006) La formación de THMs a partir de ácido cítrico es también elevada a pH alto. La figura I.4 muestra una posible ruta por la que el ácido 5, 7-dioxooctanoico reacciona formando DCAA y CHCl_3 .

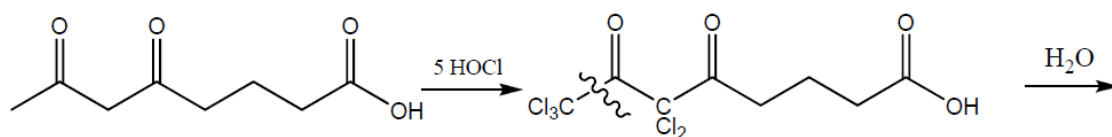


Fig. I.4 Cloración de ácido 5,7-dioxooctanoico. Adaptada desde (Dickenson et al., 2008)

Los carbohidratos están presentes en la materia orgánica de las aguas superficiales en concentraciones inferiores a 1 mg/L (Navalon et al., 2008) representando entre 5-10% de la DOC. El más común es la glucosa, tiene carácter hidrófilo y reaccionan lentamente con el cloro (Prütz 1998; Thurman 1985). Navalón y sus grupo comprobaron la formación de THMs en la reacción de cloración con carbohidratos; encontraron una fuerte dependencia del pH (a pH 5 la formación de THMs es casi nula y a pH 8 la formación de THMs es alta) y observaron que la formación de THMs favorece con la presencia de bromuros; también demostraron baja velocidad de reacción del cloro con la mayoría de los carbohidratos, con algunas excepciones. Finalmente propusieron un mecanismo de la reacción de cloración para los carbohidratos (Fig. I.5) (Navalon et al., 2008).

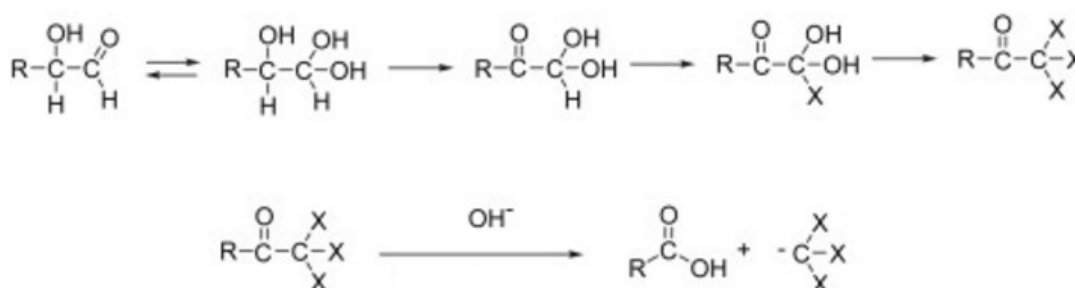


Fig. I.5 Cloración de carbohidratos. Figura desde (Navalon et al., 2008)

La floración estacional de algas en los embalses de agua es una importante fuente de carbono orgánico y un aporte de nitrógeno orgánico en forma de polisacáridos (80-90% del total), proteínas péptidos, aminoácidos, azúcares y ácidos orgánicos (Huang et al., 2009). La materia orgánica algal (AOM) se origina a través de excreción metabólica de las algas formando materia orgánica extracelular (EOM) o intracelular (IOM) por autólisis de las células. La AOM tiene carácter hidrófilo, constituye entre el 52 - 81% de la fracción orgánica hidrófila (HPI) disuelta en el agua, por tanto presenta un elevado potencial de formación de DBPs en la reacción con cloro. La proporción de IOM en el agua se incrementa con la edad del sistema de algas, afectando también al potencial de formación de DBPs. Aunque no se ha descrito ningún patrón en la formación de DBP con grupo taxonómico de algas, se ha comprobado el alto potencial de formación de N-DBPs con las algas diatomeas. No se ha encontrado una clara correlación entre la absorbancia ultravioleta específica (SUVA) del agua y los DBPs formados durante la cloración de aguas ricas en AOM (Goslan et al., 2017). El simple tratamiento de coagulación con sal de aluminio, floculación y flotación puede llegar a eliminar hasta un 71% de la AOM presente en el agua, siendo muy dependiente del pH (Henderson et al., 2010).

La formación DBPs en aguas con presencia de algas se ha evaluado en numerosos estudios basados en AOM y en células de algas; en ambos casos se demuestra un significativo potencial de formación de THMs (especialmente cloroformo -TCM-) y HAAs (ácido dicloroacético -DCAA- y ácido tricloroacético -TCAA-) (Huang et al., 2008; Nguyen et al., 2005), También HANs, (dicloroacetónitrilo -DCAN-) y HNMs (tricloronitrometano -TCNM-) (Fang, Yang, et al., 2010; Lee et al., 2007).

Otros precursores de DBPs presentes en las aguas superficiales son los aminoácidos que representan entre el 2 y 5% de la DOC total, aunque estos valores pueden aumentar en presencia de algas o aportes de aguas residuales. El ácido glutámico, glicina, serina y ácido aspártico son las especies de aminoácidos libres más abundantes, las cuatro son relativamente hidrófilas y tienen bajo potencial de formación de THMs. La presencia de proteínas y aminoácidos está normalmente vinculada a niveles de NOM derivados de alguna actividad microbiológica, especialmente algas y efluentes de aguas residuales (Siddiqui et al., 1997). Se cree que los aminoácidos combinados son 4-5 veces más comunes que los aminoácidos libres. La reactividad del cloro con los aminoácidos es alta, con una demanda de cloro de hasta 13 y 16 mol / mol para la tirosina y el triptófano, respectivamente, vinculada a la presencia de grupos laterales insaturados aromáticos o cíclicos. El potencial de formación de THMs para estos aminoácidos es elevada y superior a otros aminoácidos. Se ha comprobado que algunos aminoácidos, polipéptidos son precursores de DCAN especialmente el ácido aspártico, tirosina, triptófano y glutámico (Trehay et al., 1986; Yang et al., 2010). El ácido L-aspártico es también precursor de TCA (Leisinger 1981) y HNMs (Hu et al., 2010).

Las especies nitrogenadas de la materia orgánica disuelta en las aguas naturales (aminoácidos, proteínas, aminoazúcares, amidas, nitrilos, pirroles, purinas y pirimidinas) representan una pequeña porción de NOM en peso (0,5-10%), derivan de actividad de microorganismos, lixiviación del suelo o descargas de aguas residuales (Westerhoff et al., 2002). Estas sustancias son precursores de DBPs nitrogenados. HANs pueden resultar de cloración de aminoácidos o de monoclaraminación de precursores no nitrogenados como aldehídos. La formación de HANs y HNMs se favorece en presencia de floraciones de algas por su elevado contenido en sustancias nitrogenadas.

El DCAN y otros haloacetónitrilos pueden producirse a partir de la cloración de aminoácidos formando dos posibles compuestos nitrilo o aldehído (Fig. I.6) que actúan como precursores con ácidos nucleicos (Young et al., 1994), proteínas y aminoácidos combinados unidos a estructuras húmicas (Reckhow et al., 1990).

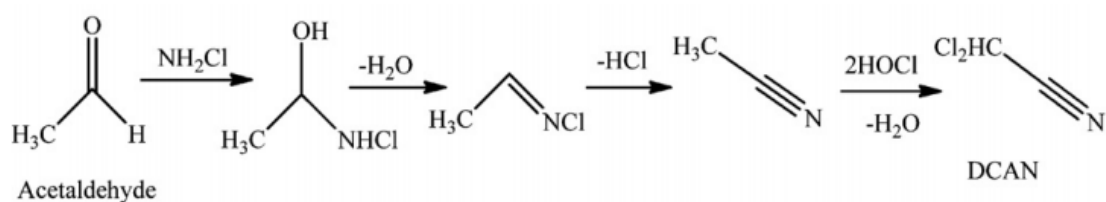


Fig.I.6 Formación de DCAN a partir de monoclорaminación de acetaldehído (Mitch 2009)

Los iodo-trihalometanos se forman por reacción del ácido hipobromoso con la NOM contenida en las aguas durante la oxidación de iones ioduros (I^-) en los tratamientos de desinfección. Los principales precursores de los iodo-trihalometanos (I-THMs) son compuestos de NOM con bajo SUVA. La reacción de iones ioduro con NOM para formar I-THMs es electrófila catalizada por HOI. Bischel y Gunten estudió los dos mecanismos de reacción de formación, a partir de fenoles y a partir de compuestos R-Metil carbonílicos (Fig.I.7). Este segundo mecanismo incluye tres etapas, la primera de enolización, seguida por la etapa de iodación y finalmente la etapa de hidrólisis (Bichsel et al., 2000). El pH del agua juega un papel importante en el proceso de formación de I-THMs. A pH bajo las dos primeras etapas son limitantes de la velocidad y por tanto el HOI es más lento para reaccionar formando I-THMs. Al pH alto la etapa de hidrólisis es el limitante de la velocidad de reacción y por tanto HOI es más rápido para formar productos intermedios (Hua 2008).

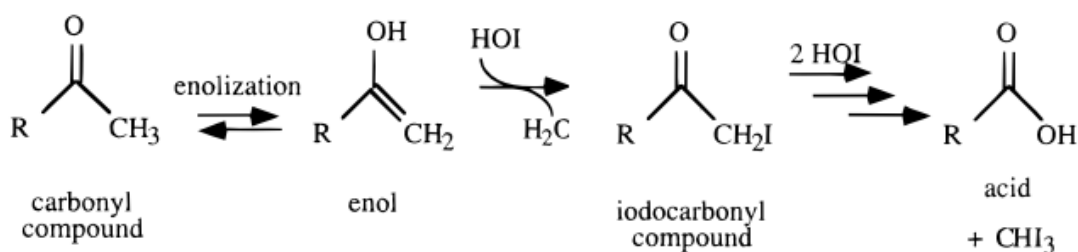


Fig. I.7 Formación de iodoformo a partir de compuestos R-Metil carbonílicos (Bichsel et al., 2000)

En resumen, numerosos micropoluentes inorgánicos y orgánicos pueden ser transformados en DBPs por acción del cloro. Generalmente el HOCl es la especie reactiva actuando sobre la mayoría de los compuestos inorgánicos mediante ataque electrofílico con una elevada velocidad de reacción a excepción del Mn^{+2} . Las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos con cloro son típicamente lentas salvo los ataques electrofílicos que presentan una mayor reactividad. Por otro lado, el pH del agua afecta significativamente a la formación de DBPs, siendo un importante factor a considerar en los tratamientos de agua. El cloro es muy selectivo en su reacción con compuestos orgánicos, actuando sobre

grupos funcionales concretos; se han propuesto numerosos mecanismos de reacción, recogidos en la bibliografía científica, para explicar la formación de los diferentes DBPs, sin embargo, aún existen muchas lagunas por explorar en el conocimiento de la formación de los DBPs en aguas de consumo.

3. SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN

3.1 Antecedentes históricos

El entorno histórico que llevó al descubrimiento de los subproductos de la desinfección se desarrolló en la década de los sesenta. La publicación del libro *Silent Spring* (Carson 1962) que manifestaba los efectos de los plaguicidas sobre los pájaros y la vinculación entre contaminación ambiental y cáncer, inició la conciencia pública medioambiental. Poco después esta conciencia fue reforzada con un informe de la Organización Mundial de la Salud (WHO 1964) que declaraba que tres cuartas partes de los cánceres eran causados por factores extrínsecos (distintos de la predisposición genética). Aunque con cierta polémica entre los científicos y profesionales, en la década de los sesenta se había forjado la idea de los factores ambientales como principal causa del cáncer. Además de esto, a finales de los años sesenta se inició un importante desarrollo de técnicas analíticas de detección de trazas orgánicas, con la cromatografía de gases y detección mediante captura de electrones (GC ECD) y espectroscopía de masas (GC MS). Hay que considerar que hasta ese momento la determinación de elementos traza en aguas se hacía mediante concentración en columna con lecho de carbón activo y posterior elución, siendo un proceso complejo y caro, al alcance sólo de laboratorios muy especializados.

En la década de 1970 se creó la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos además de otras entidades gubernamentales de medio ambiente en países desarrollados. Comenzaron también las principales revistas de investigación ambiental como *Water Research* y *Environmental Science & Technology* (Hrudey 2009).

En 1974 un estudio realizado para el Environmental Defense Fund (Harris 1974) sugirió una mayor mortalidad por cáncer para la población que consumía agua potable tratada del río Mississippi que para los consumidores de agua potable de fuentes subterráneas. Este trabajo fue corroborado por la USEPA (USEPA 1974) y por un artículo publicado en *Science* (Marx 1974) titulado: "Agua potable: ¿Otra fuente de carcinógenos?" Este artículo comenzaba diciendo: "*Como si la vida no fuera ya suficientemente peligrosa, ahora hay una alerta ambiental más con la*

que tenemos que afirmar: El agua potable puede causar cáncer". En éste contexto, en diciembre de 1974, se firmó la "Safe Drinking Water Act" ley que incluía el requisito de realizar un estudio de presencia de compuestos orgánicos halogenados en el agua de consumo de los Estados Unidos. Éste fue el trasfondo de la investigación que llevó al descubrimiento de las DBPs en 1974.

En Europa, el químico holandés Johannes Rook, (Rook 1974) publicó en 1974 el hallazgo de cloroformo y los otros tres trihalometanos en aguas cloradas, en concentraciones superiores a las de las aguas superficiales de origen y aportó pruebas de la formación de THMs por reacción del cloro desinfectante con la materia orgánica natural del agua de origen. Rook además desarrolló una nueva técnica analítica (análisis del espacio de cabeza) de vital importancia para el análisis de compuestos orgánicos volátiles y estableció la vinculación de los bromuros en la formación de los trihalometanos bromados.

Los descubrimientos de Rook fueron corroborados de manera independiente por científicos estadounidenses de la Agencia de Protección Ambiental encabezados por Thomas Bellar (Bellar et al., 1974) que encontraron concentraciones de THMs en el agua potable que aumentaban con el incremento de la dosis de cloro añadida en la desinfección, aunque Bellar mantuvo en un principio, que el principal precursor de los THMs era el etanol.

En 1976, el Instituto Nacional del Cáncer (NCI) publicó los resultados de un bioensayo de cloro sobre roedores que mostraba una fuerte evidencia de tumores hepáticos en ratones y cuatro meses después de la publicación de los resultados del bioensayo, la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos prohibió el uso de cloroformo en los cosméticos, lo que significó un dramático cambio en los usos del cloroformo, ampliamente utilizado como anestésico y otros muchos usos.

Los problemas de salud asociados con el cloroformo y los THMs motivaron la adopción de directrices y normas sobre el agua potable. En 1978 Canadá adoptó un valor máximo de referencia para la suma de los cuatro trihalometanos (THM4) de 350 µg/L. En 1979, la USEPA adoptó un estándar regulatorio para THM4 de 100 µg/L como promedio anual de cuatro muestras trimestrales. En 1984, la Organización Mundial de la Salud propuso un valor guía para el cloroformo de 30 µg/L. La limitación reglamentaria fue el motor de una intensa labor investigadora en ciencia e ingeniería que buscaba comprender la formación de THMs así como encontrar métodos para minimizar sus contenidos y técnicas alternativas de desinfección, para conseguir satisfacer el cumplimiento de los límites reglamentarios. Al mismo tiempo, los químicos comenzaron a descubrir una lista

cada vez mayor de nuevos DBPs de cloración. En 1980 se descubrió otro grupo de DBPs, los ácidos haloacéticos (HAAs) con presencia el agua a un nivel similar que los THMs; en 1987 se encontraron 196 subproductos de la desinfección con cloro a partir de un estudio realizado sobre diez sistemas de distribución en USA (Bond et al., 2014). Se realizaron números estudios toxicológicos sobre los THMs y otros DBPs así como estudios epidemiológicos para buscar evidencias de vínculos entre la exposición a los y el cáncer humano (Hrudey 2009).

3.2 Subproductos de desinfección

Los subproductos de desinfección (DBPs) son compuestos que se producen a partir de las reacciones de la materia orgánica natural e iones inorgánicos presentes en el agua de origen, con los reactivos de desinfección empleados durante el tratamiento de desinfección de agua necesario para la inactivación de microorganismos patógenos y la prevención de brotes de incidencias de origen hídrico (Richardson et al., 2014). El desinfectante más común empleado es el cloro, que aún hoy sigue siendo el reactivo más empleado para la desinfección del agua por su eficiencia, economía, facilidad de operación y disponibilidad (Krasner et al., 2006), aunque una vez conocidos los riesgos para la salud de los DBPs, se ha extendido el uso de otros desinfectantes alternativos tales como cloraminas, dióxido de cloro y ozono. Con la sustitución total o parcial del cloro en la desinfección del agua se disminuyen los riesgos potenciales para la salud aunque sin llegar a eliminarlos dado que los desinfectantes alternativos también producen sus propios DBPs, aunque en menor medida que el cloro (Hua et al., 2007; Sedlak et al., 2011). Desde 1974 en que se identificó el triclorometano como el primer DBP en aguas de consumo, han sido detectados unos 800 DBPs (Čulin et al., 2015; Hebert et al., 2010). Sin embargo en conjunto solo 18 de estos compuestos están regulados por la Agencia de Protección Ambiental americana (USEPA), Unión Europea (EU) o la Organización mundial de la salud (WHO): cuatro THMs, cinco ácidos haloacéticos (HAAs), clorito, bromato, hidrato de cloral, dicloroacetnitrilo, dibromoacetnitrilo, tricloroacetnitrilo, cloruro cianógeno, formaldehído y 2,4,6,-triclorofenol. Los DBPs no sujetos a regulación se denominan DBPs emergentes (Richardson 2003). La reglamentación europea y española de agua potable sólo regula los contenidos de THMs, clorito y bromato.

Los DBPs más comunes son los trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (HAAs), haloacetnitrilos (HANs), halocetones (HKs), haloaldehídos (HAs), halonitrometanos (HNMs) aunque trihalometanos y ácidos haloacéticos son los dos DBPs con mayor concentración en aguas de consumo (Krasner et al., 2006;

Richardson et al., 2007). Tradicionalmente los trihalometanos son los DBPs mas estudiados y frecuentemente son tomados como indicador general de la presencia global de DBPs (Mercier Shanks et al., 2013).

Recientemente se han encontrado nuevos DBPs (Ding et al., 2009; Ding et al., 2013; Gong et al., 2015; Zhang et al., 2008), entre ellos las halobenzoquinonas (HBQs) con marcado efecto citotóxico y mutagénicos (Li et al., 2015). Los DBPs emergentes más representativos son los halonitrometanos, iodo-acidos, iodo-THMs, halofuranonas (MX), haloamidas y nitrosaminas (nitrosodimetilamina NDMA) (Deng et al., 2014; Mitch et al., 2003).

Además de las aguas de consumo, se encuentran DBPs otras aguas a las que se aplican tratamientos de desinfección con cloro o derivados, como las piscinas y aguas recreativas, efluentes residuales, aguas de lastre de buques, aguas de refrigeración y de vertido de plantas industriales y de desalinización (Fisher et al., 2014; Liviac et al., 2010). En aguas recreativas, determinados materiales orgánicos procedentes del cuerpo humano (pelo, piel, saliva y orina) así como productos de cuidado personal (lociones) pueden actuar como precursores de DBP al entrar en contacto con los desinfectantes potenciando determinados riesgos sanitarios como asma y cáncer de vejiga (Xiao et al., 2012).

La formación de DBPs en aguas de consumo obedece a complejos mecanismos de reacción en los que intervienen dos tipos de factores:

- a) factores de calidad, relativos a las características físico-químicas del agua de origen y del agua tratada (NOM, bromuros, ioduros, hierro, manganeso, pH, temperatura, conductividad, cloruros, alcalinidad, entre otros).
- b) factores operacionales, relacionadas con el tratamiento del agua en ETAP y recloraciones, transporte, almacenamiento en depósitos y redes de distribución del agua hasta el punto de consumo (tiempo de contacto, dosis de cloro, recloraciones, dosis de oxidante y otros reactivos, materiales de tuberías, biofilm, sedimentos, régimen de llenado y vaciado de depósitos, entre otros).

3.3 DBPs regulados. Trihalometanos

Los THMs son compuestos halogenados de fórmula general CHX_3 (X: átomo de cloro, bromo, iodo, flúor o combinaciones de ellos). Se forman por reacción del cloro o bromo con compuestos orgánicos (Adin et al., 1991). Los cuatro THMs mayoritarios son cloroformo –TCM– (CHCl_3), clorodibromometano DBCM (CHClBr_2), bromodiclorometano –BDCM– (CHBrCl_2) y bromoformo -TBM- (CHBr_3). La suma de los cuatro halometanos se expresa como THM4 o total trihalometanos

(TTHM), parámetro sobre el que basa la regulación sanitaria, siendo por ello “trihalometanos regulados”. Todos los trihalometanos son volátiles y ligeramente solubles en agua, con una solubilidad de menos de 1 mg/ml at 25 °C (WHO 2011a). En la mayoría de las aguas tratadas de origen superficial el cloroformo es el halometano más frecuente, aunque la proporción depende de la composición del agua de origen, especialmente de la materia orgánica y del contenido de bromuros, así como del proceso de tratamiento empleado (Ates et al., 2007).

3.3.1 Cinética de formación de Trihalometanos

Los THMs se forman por reacción del cloro con los precursores orgánicos del agua de origen, principalmente sustancias húmicas. En la formación de THMs influyen variables de calidad del agua tales como la concentración de materia orgánica, bromuros y otros precursores, la temperatura y el pH del agua así como variables operacionales como la dosis de cloro y el tiempo de reacción. Durante la reacción del cloro con los precursores se produce la disminución o decaimiento del cloro residual así como la disminución de la concentración de precursores orgánicos, en favor del incremento de la concentración de THMs (Fig. I.8). Esquemáticamente la reacción de formación de THMs puede representarse mediante la siguiente expresión:

$$[THM] / dt = k_0 [Cl_2]^n [TOC]^m \quad (I.6)$$

donde [THM]: concentración de THM, $[Cl_2]$: concentración de cloro libre residual, [TOC]: concentración de precursores, n y m : órdenes de la reacción k_0 : constante de la reacción (Li et al., 2006)

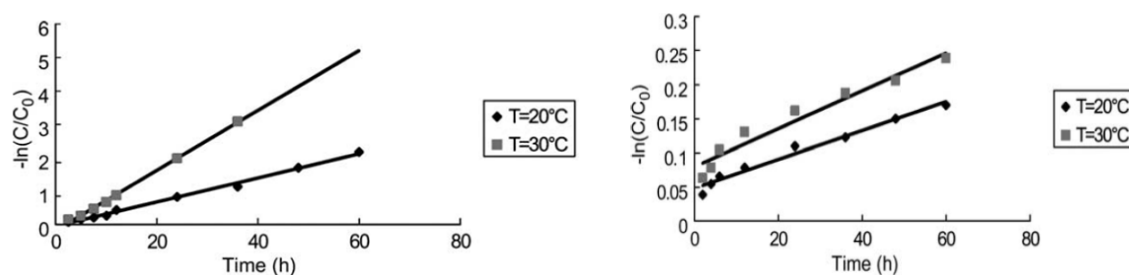


Fig. I.8 Evolución del cloro residual y TOC a temperatura constante (20-30 °C) y a pH constante (ph:7) (Li et al., 2006).

La reacción de formación de THMs es de primer orden con respecto al cloro y primer orden con respecto a los precursores siendo de segundo orden la reacción global de formación de THMs.

$$d [\text{THM}] / dt = k_0 [\text{Cl}_2] [\text{TOC}] \quad (1.7)$$

A lo largo del sistema de distribución la concentración de THMs evoluciona durante el tiempo de contacto. Dicha evolución puede representarse mediante el potencial de formación de trihalometanos (THMFP).

$$d [\text{THM}] / dt = k [\text{Cl}_2] [\text{THMFP} - \text{THM}] \quad (1.8)$$

$$[\text{THM}] = [\text{THMFP}] - [\text{THMFP}] e^{-Kt [\text{Cl}_2]} \quad (1.9)$$

[THM]: concentración de THM ($\mu\text{g/L}$), $[\text{Cl}_2]$: concentración de cloro libre residual (mg/L), [THMFP]: concentración THMFP ($\mu\text{g/L}$) K : constante de la reacción ($1/\text{mg h}$); t es el tiempo de contacto (h).

La constante de reacción K está afectada por la Temperatura (ec. Arrhenius) y el pH del agua (Di Cristo et al., 2015). Cuando $t=0$ la concentración de THMs en el agua del sistema de distribución puede representarse:

$$[\text{THM}] = [\text{THMFP}] - [\text{THMFP} - \text{THM}_0] e^{-Kt [\text{Cl}_2]} \quad (1.10)$$

De esta forma la concentración de trihalometanos en puntos concretos (i, j) de la red del sistema de distribución puede expresarse:

$$[\text{THM}]_j = [\text{THMFP}] - [\text{THMFP} - \text{THM}_i] e^{-Kt [\text{Cl}_2]} \quad (1.11)$$

Experimentalmente la formación de THMs y el decaimiento del cloro en el tiempo en un punto del sistema de distribución puede representarse según la siguiente figura (Fig. 1.9).

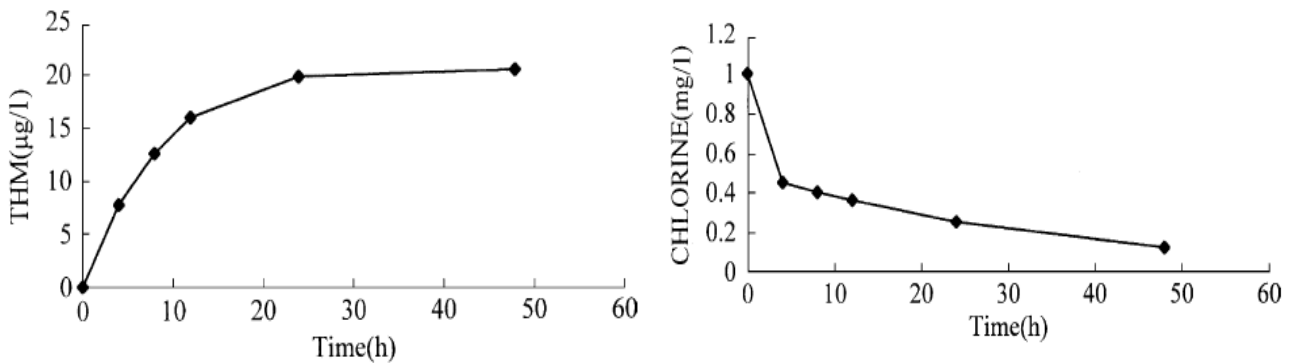


Fig. 1.9 THMs y decaimiento de cloro en función del tiempo de contacto (Li et al., 2006)

3.3.2 Variación estacional y espacial

La concentración de trihalometanos en el agua de los sistemas de distribución varía según la época del año -*variación estacional*- debido

principalmente a los cambios estacionales de temperatura y composición de la materia orgánica precursora contenida en el agua de origen. Por otro lado, la formación de THMs y otros DBPs se inicia en el punto de contacto entre el desinfectante y la materia orgánica, generalmente en la planta de tratamiento, pudiendo aumentar la concentración de THMs a lo largo del sistema de distribución, debido a la reacción del desinfectante residual con la materia orgánica del agua no oxidada en el tratamiento y la materia orgánica presente en las conducciones y depósitos. La variación de concentración de THMs a lo largo del sistema de distribución se denomina *-variación espacial-*. Los cambios de pH del agua, el contenido de bromuros, las condiciones hidráulicas y materiales de los depósitos de almacenamiento y redes de abastecimiento e incluso la calidad química del reactivo desinfectante pueden afectar a la variación estacional y espacial de la concentración de trihalometanos en los sistemas de distribución, si bien no es posible identificar el efecto individual de cada una de las variables, debido a que interaccionan simultáneamente.

Por tanto, en el agua de la mayoría de los sistemas de distribución se producen simultáneamente variaciones estacionales y espaciales de la concentración de trihalometanos, llegando a aumentar en verano entre dos y cuatro veces con respecto a las concentraciones en invierno. El rango de variación depende de las características específicas de cada sistema de distribución.

Se han realizado numerosos estudios de laboratorio y a escala real en diferentes sistemas de distribución de agua de consumo para evaluar la variación estacional y espacial de THMs. Así, en un estudio a escala real Toroz y otros encontraron un aumento significativo de THMs en el sistema de distribución con respecto a la salida de la ETAP de Bysykckmece (Estambul) con tratamiento convencional. En verano, con temperatura del agua superior a 24 °C los valores de THMs en el sistema de distribución se incrementaron entre 1,2 y 1,8 veces con respecto a las concentraciones de agua tratada, mientras que en primavera y otoño con temperaturas del agua inferiores a 15 °C, los niveles de THMs y sus rangos de variación disminuyeron considerablemente. (Toro et al., 2005). También en un estudio a escala real realizado en la región de Quebec, (Rodriguez et al., 2001) se encontró una significativa variación espacial y estacional de THMs en el agua del sistema de distribución; los valores de THMs en los puntos extremos del sistema de distribución se incrementaron entre 1,5 y 2 veces con respecto a los valores de THMs del agua influente a la salida de la planta, elevándose la variación espacial hasta 2 y 4 veces, en verano con temperaturas de agua superiores a 15 °C.

De igual forma, en estudio de laboratorio realizado (Fooladvand et al., 2011), sobre muestras del agua del río Karoom se obtuvieron variaciones significativas del

potencial de formación de trihalometanos (THMFP), siendo en verano, con temperatura del agua de 26 °C, entre 1,2 y 1,6 veces superiores a los valores de primavera.

La mayoría de los sistemas de distribución investigados presentan variaciones estacionales significativas de concentraciones de THMs entre los meses fríos y cálidos (Ates et al., 2007; Charisiadis et al., 2015; Fokmare et al., 2001; Karapinar et al., 2014; Lee et al., 2013; Summerhayes et al., 2011; Uyak et al., 2008; Uyak et al., 2014; Wei et al., 2010), sin embargo en algunos trabajos no se ha encontrado correlación entre la temperatura del agua y el contenido de THMs, no observándose variación estacional significativa (El-Shahat et al., 1998; Gallard et al., 2002). Recientemente se ha estudiado la variación estacional de THMs en sistemas de distribución de tamaño medio y pequeños, con resultados similares a los de gran tamaño (Scheili et al., 2015).

Hay que considerar que la gran mayoría de los estudios publicados corresponden a aguas tratadas con procesos convencionales y no existen estudios que evalúen y comparen a escala real los efectos de la variación estacional y espacial en un mismo sistema de distribución con diferentes procesos de tratamiento –convencional y avanzado-. Dicho estudio comparativo es uno de los objetivos de ésta Tesis *-Capítulo III-*

3.3.3 Factores que intervienen en la formación de THMs y su estudio

Los mecanismos de formación de THMs durante el tratamiento del agua y su distribución a través de tuberías y depósitos hasta el grifo del consumidor son complejos por la diversidad de factores que intervienen así como por la simultaneidad de interacciones. Los factores más significativos citados en la bibliografía son (Baribeau et al., 2006b):

- * El proceso de tratamiento en ETAP.
- * Tipo y dosis de desinfectante en ETAP y en el sistema de distribución.
- * Características físicas y químicas del agua (NOM, temperatura, pH, bromuros, conductividad, cloruros, alcalinidad...)
- * Presencia de biofilm en las tuberías del sistema de distribución
- * Material de tuberías, corrosión.
- * Sedimentos en tuberías y depósitos del sistema de distribución.
- * Condiciones hidráulicas del sistema de distribución: tiempo de retención del agua en tuberías de transporte, depósitos y redes.

* Características del sistema de distribución: secciones y materiales de tuberías y depósitos, configuración de las redes municipales.

El estudio de los diferentes factores que intervienen en la formación de DBPs en los sistemas de distribución requiere trabajos a escala real con campañas de muestreo realizadas “in situ” en las plantas de tratamiento y los sistemas de distribución. Muchos estudios a escala real han demostrado la influencia de parámetros de calidad del agua y operacionales sobre la formación y evolución de concentraciones de DBPs, sin embargo este tipo de estudios tienen limitaciones derivadas de la dificultad de medida de algunos parámetros operacionales y la simultaneidad de cambios en las variables, afectadas por las condiciones del sistema de distribución y especialmente por el proceso de tratamiento. Recientemente se han aplicado técnicas estadísticas “response surface methodology” (RSM) sobre trabajos de laboratorio para investigar los efectos y las interacciones entre los diferentes parámetros que afectan a la formación de THMs y otros DBPs. Estos trabajos de laboratorio permiten identificar los efectos de determinadas variables manteniendo constante otras aplicando diseño factorial, lo que puede aportar una información veraz (Bezerra et al., 2008; Chowdhury, Champagne, McLellan 2010); sin embargo las condiciones controladas que ofrecen los estudios de laboratorio no siempre refleja los cambios que llegan a producirse en el escenario real de las plantas de tratamiento y los sistemas de distribución. Por tanto ambos tipos de estudios son complementarios para evaluar los factores que afectan a la formación de trihalometanos y otros DBPs.

3.3.4 Influencia de la materia orgánica natural (NOM)

La materia orgánica natural presente en el agua de origen representa el principal precursor de DBPs. Su composición es compleja, heterogénea y variable de un recurso a otro. Para el control y evaluación de la reactividad o capacidad de formación de THMs se emplean parámetros de medida globales e indirectos como el carbono orgánico total (TOC), disuelto DOC, la Absorbancia a 254 nm (UV_{254}) y la absorbancia ultravioleta específica (SUVA) definida como la relación entre UV_{254} y DOC (Hua et al., 2015; Matilainen et al., 2011; Reckhow et al., 1990). Tradicionalmente la medida de la NOM se ha expresado en términos de carbono orgánico total o disuelto; numerosos trabajos han mostrado correlación positiva de TOC y/o DOC con la formación de THMs aunque dichos parámetros son globales e incluyen a todas las sustancias orgánicas precursoras y no precursoras de DBPs por lo que en ocasiones las correlaciones no son muy claras (Brown et al., 2010; Carlson et al., 1998). Para conseguir una mayor selectividad, en muchos trabajos

se ha empleado la Absorbancia UV_{254} (Fig. I.10) como medida de los precursores orgánicos (Amy, Chadik, et al., 1987; Clark et al., 1994); éste índice se ha usado ampliamente como indicador de la materia orgánica disuelta y de la eficiencia de los tratamientos de agua (Chen et al., 2010; Gan et al., 2013; Humbert et al., 2005; Singer et al., 2002). En trabajos recientes se ha ensayado la Absorbancia UV a 280 nm (UV_{280}) mediante fuentes de LED, mas robusta y económica, para su empleo en sensores de medida directa, con resultados similares a la UV_{254} (Li et al., 2016).

La SUVA puede aportar información sobre el tipo de materia orgánica natural: $SUVA > 4$ L/m mg C indica muy alta proporción de sustancias húmicas con alta hidrofobicidad y peso molecular (MW) elevado. Igualmente $SUVA < 2$ indica una elevada proporción de sustancias no húmicas, baja hidrofobicidad y bajo MW (Edzwald et al., 1999). La absorbancia específica SUVA es un buen indicador del potencial de formación de DBPs, pero generalmente la correlación entre SUVA y THMs es pobre debido a que los THMs se forman a partir de diversos tipos de precursores que incluyen compuestos orgánicos con diferente capacidad de absorción de UV_{254} (Ates et al., 2007; Kitis et al., 2002).

Aplicando RSM para el estudio de la formación de trihalometanos en aguas sintéticas de diferentes características se ha comprobado que la DOC es el factor predominante en la formación del cloroformo, además del punto de aplicación del desinfectante. La relación molar del contenido de THMs se incrementa con la concentración de DOC, bromuros y cloruros. (Watson et al., 2015). En estudios de laboratorio sobre aguas sintéticas se ha demostrado que valores elevados de material orgánica disuelta en agua se corresponden con THMs elevados, el aumento de pH favorece el incremento de niveles de cloroformo y la disminución del bromoformo, también la elevación de la temperatura, la dosis de cloro y los bromuros favorece la formación de trihalometanos (Platikanov et al., 2010).

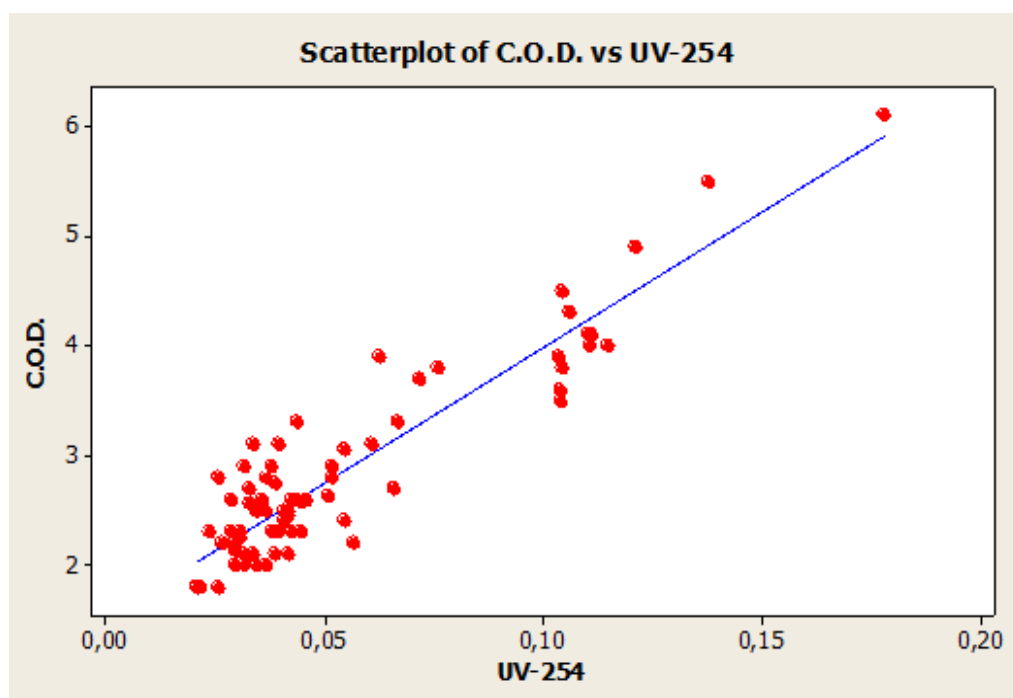


Fig. I.10 Correlación DOC-UV₂₅₄, n= 72 ETAP Aljaraque (R^2 : 0,85, p: 0,000)

3.3.5 Influencia de la temperatura del agua

La temperatura del agua es un importante factor en la cinética de la reacción de formación y evolución de trihalometanos. Por lo general el ratio de reacción de los desinfectantes con la NOM es mayor en los meses de temperaturas cálidas. Con el aumento de la temperatura el decaimiento del cloro residual es más rápido requiriendo incrementos de dosis de desinfectante en la planta y depósitos para mantener la desinfección. Por otro lado, el aumento de la temperatura en el agua de origen favorece la proliferación de algas y microorganismos, provoca corrientes de convección en los embalses que elevan a la superficie los sedimentos orgánicos, todo ello favoreciendo el aumento de precursores de DBPs en el agua bruta que llega a la planta de tratamiento.

Numerosos trabajos a escala real han medido los DBPs en sistemas de distribución comprobando una clara correlación de la temperatura del agua, con valores más elevados de DBPs en los meses de temperaturas cálidas, especialmente en verano (Baribeau et al., 2006a; Singer 2002). También en estudios de laboratorio se ha comprobado que el incremento de la temperatura del agua favorece el incremento de la formación de THMs (Doederer et al., 2014). A nivel de laboratorio se ha estudiado la influencia de TOC, pH, temperatura del agua, contenido de cloro y variación estacional sobre el potencial de formación de trihalometanos (THMFP), obteniendo variaciones pequeñas de THMFP con

temperaturas frías (8 °C) y variaciones elevadas y rápidas con temperaturas del agua mas altas (15 °C) y especialmente con 30 °C (Fooladvand et al., 2011).

Entre los factores implicados en la formación de THMs, algunos autores consideran una mayor afección de la concentración inicial de cloro y de precursores orgánicos que la temperatura del agua (Liu and Reckhow 2015; Rodriguez et al., 2001). Así, en algunos trabajos a real se ha encontrado baja correlación de la temperatura con la formación de THMs (r : 0,441) y DOC (r : 0,585) aunque una alta correlación del tiempo de residencia con la formación de TCM (r : 0,890) en una relación no lineal (El-Shafy et al., 2000).

3.3.6 Influencia del pH

El efecto del pH sobre la formación de DBPs es complejo y puede afectar de forma diferente según la naturaleza del compuesto. La reacción de formación de THMs alterna etapas de hidrólisis y halogenación que son favorecidas a altos valores de pH (Trussell et al., 1978). La elevación del pH incrementa el ratio de hidrólisis de los precursores de THMs aumentando el ratio de reacción con cloro de tal forma que un incremento de pH de 6 a 8 puede aumentar significativamente la formación de THMs. Por tanto, en el rango de pH de las aguas de consumo (entre 5,5 y 9) al aumentar el pH aumenta la concentración de THMs, sin embargo se ha comprobado que disminuyen los HAAs especialmente el ácido tricloracético; otros compuestos no sufren alteración como es el caso del ácido dicloroacético (Singer 1999; Stevens et al., 1989; Urano et al., 1983)

La formación de THMs especialmente cloroformo comienza a pH 2,9 (Urano et al., 1983) y aumenta hasta un valor máximo (pH 8,7) disminuyendo a partir de ese punto conforme aumenta la alcalinidad del medio (Iriarte et al., 2003).

Muchos autores han demostrado que el aumento del pH, la temperatura y el tiempo de contacto facilitan la reacción de formación de THMs (Chowdhury et al., 2008; Fooladvand et al., 2011).

3.3.7 Influencia de la dosis de cloro

El incremento de la dosis de cloro se traduce en un incremento en la formación de DBPs hasta un máximo a partir del cual la concentración tiende al equilibrio (Adin et al., 1991; Carlson et al., 1998; Fleischacker et al., 1983). El cloro residual añadido en exceso sobre su demanda tiene un bajo impacto sobre el ratio de la reacción de formación de THMs. (Fleischacker et al., 1983; Trussell et al., 1978). Así la formación de THM aumenta rápidamente tras el primer contacto del

cloro con la materia orgánica, dependiente de la dosis aplicada; la reacción está limitada por el ratio cloro/TOC de forma que ratios cloro/TOC < 1 implica un efecto significativo sobre la formación de THM, bajando su relación para ratios mayores (Carlson et al., 1998; Reckhow et al., 1986).

Los resultados de los trabajos realizados a escala real sobre sistemas de distribución coinciden en que el aumento de la dosis de cloro incide sobre la formación de THMs aunque dicho aumento no es directamente proporcional a la dosis de cloro aplicada (Chowdhury, Champagne, McLellan 2010; El-Dib et al., 1995; Fooladvand et al., 2011).

3.3.8 Influencia del contenido de bromuro

La influencia del ion bromuro sobre la formación de trihalometanos ha sido estudiada en numerosos trabajos, (Akbarzadeh et al., 2016; Amy, Kuo, et al., 1987; Clark et al., 2001; Hua et al., 2007; Navalon et al., 2008; Sérodes et al., 2003).

La NOM hidrófila favorece la formación de THMs bromados, tiene pesos moleculares bajos, siendo muy refractaria al tratamiento de coagulación por lo que en caso de defecto del proceso de oxidación, éstos compuestos orgánicos pueden persistir en el agua de los sistemas de distribución, aumentando el riesgo de incremento de concentración de BDCM a lo largo de las tuberías de transporte, depósitos y redes de distribución.

La formación de trihalometanos se incrementa con el aumento de iones bromuro, debido a que el ion bromuro es oxidado por el cloro libre produciendo ácido hipobromoso (HOBr) que reacciona con la NOM potenciando los halometanos bromados frente a los clorados al tener mayor capacidad de sustitución que el HOCl. Así al aumentar bromuros disminuye CHCl_3 aumentando BDCM y DBCM. Por otro lado al aumentar el pH aumenta la formación de CHCl_3 disminuyendo BDCM y DBCM (Bougeard et al., 2010; Chowdhury, Champagne, James McLellan 2010; Hong et al., 2013; Watson et al., 2015).

3.3.9 Influencia del tiempo de contacto

El efecto del tiempo de contacto del desinfectante con los precursores orgánicos o tiempo de reacción ha sido ampliamente estudiado y tanto los THMs como HAAs se forman rápidamente en las primeras horas de la reacción disminuyendo las concentraciones de los reactantes (NOM o cloro) con el tiempo. La reacción de formación inicial (rápida) se ha definido de primer orden y las reacciones secundarias, más lentas, de segundo orden. (Gallard et al., 2002; Liang

et al., 2003; Nikolaou et al., 2004; Reckhow et al., 1990; Singer 1999). En los sistemas de distribución se producen reacciones de la materia orgánica no oxidada en la planta de tratamiento con el cloro residual libre, remanente del tratamiento y el procedente de las rechloraciones, también con los sedimentos orgánicos depositados en los depósitos de las tuberías y sobre todo con el biofilm depositado en las tuberías de transporte y de la red de distribución (Abokifa et al., 2016). Dado que la reacción de formación de trihalometanos en el sistema de distribución es lenta, de forma general se produce un aumento paulatino de la concentración de trihalometanos hasta un máximo donde se mantiene e incluso desciende en algunos casos (Fig. I.11). En la práctica es importante el control del tiempo de contacto en los depósitos con sistema de rechloración para evitar elevaciones excesivas de THMs.

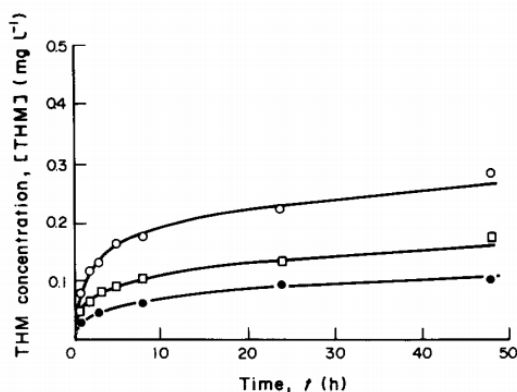


Fig. 2. Changes of THM concentration with reaction time. 20°C; pH = 7; ○ [TOC] = 8.4 mg l⁻¹, [Cl₂]₀ = 50 mg l⁻¹; □ [TOC] = 4.2 mg l⁻¹, [Cl₂]₀ = 50 mg l⁻¹; ● [TOC] = 4.2 mg l⁻¹, [Cl₂]₀ = 20 mg l⁻¹.

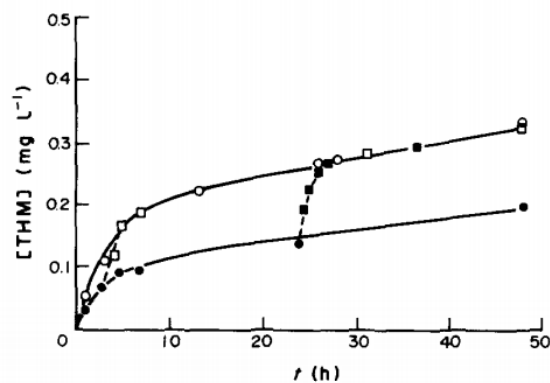


Fig. 7. Influence of pH change on THM formation. 20°C; [TOC] = 4.2 mg l⁻¹; [Cl₂]₀ = 50 mg l⁻¹; ● pH = 7.3; ○ pH = 10.3; □ pH = 7.3 → 10.3.

KOHEI URANO *et al.*

Fig. I.11 Tiempo de contacto-THMs (Urano et al., 1983)

3.4 DBPs no regulados o emergentes

3.4.1 Iodo-Trihalometanos

Los iodo-trihalometanos (I-THMs) son subproductos de la desinfección que se forman durante el tratamiento de oxidación de ioduros presentes en el agua de origen. Se conocen desde los años 80 por su asociación con olores y sabores medicinales en el agua a consecuencia de la formación del iodoformo (CHI₃) al alcanzar el umbral de concentraciones de 0,02 a 5 µg/L (Hansson et al., 1987). Recientemente se han multiplicado los estudios sobre estos compuestos por su elevado carácter genotóxico y mutagénico (Plewa et al., 2008; Richardson et al., 2008). Los I-THMs son “THMs no regulados” o emergentes: Dicloriodometano -DCIM- (CHCl₂I), bromocloriodometano -BCIM- (CHBrClI), dibromiodometano -

DBIM- (CHBr_2I), clorodiiodometano -CDIM- (CHClI_2), bromodiiodometano -BDIM- CHBrI_2 e iodoformo -IF- (CHI_3).

3.4.2 Halonitrometanos (HNMs)

Los halonitrometanos se incluyen dentro del grupo de subproductos de desinfección nitrogenados (N-DBPs) donde también se incluyen los haloacetoniros (HANs) haloacetamidas (HAcAms), nitrosaminas. Se producen durante el tratamiento de oxidación y desinfección del agua con cloro, cloraminas, ozono-cloro o ozono-cloraminas. La ozonización seguida de la cloración puede aumentar significativamente la formación de HNMs (Hoigné et al., 1988). Están presentes en aguas de consumo en concentraciones bajas, próximas a $1 \mu\text{g/L}$ para la suma de HNMs y superiores (hasta $5 \mu\text{g/L}$) en el caso específico del cloropicrin (TCNM). En proporción los HNMs pueden representar entre el 1 y 3% de la media de THMs. Entre los HNMs, el cloropicrin es el compuesto más estudiado, habiéndose comprobado su elevada velocidad de descomposición por hidrólisis según el pH del agua (Krasner et al., 2006; Simpson et al., 1998).

Los HNMs incluyen dos especies monohalogenadas (cloronitrometano –CNM-, bromonitrometano -BNM-), tres especies dihalogenadas (dicloronitrometano -DCNM-, bromocloronitrometano -BCNM-, dibromonitrometano -DBNM-) y cuatro especies trihalogenadas (cloropicrin o tricloronitrometano –TCNM-, bromopicrin o tribromonitrometano –TBNM-, bromodicloronitrometano –BDNMN- y dibromocloronitrometano –DBCNM-). El estudio de los HNMs, al igual que los HANs son de interés a pesar de sus bajas concentraciones, por su elevada toxicidad, superior a los THMs regulados (Krasner et al., 2006).

3.4.3 Haloacetoniros (HANs)

Los haloacetoniros (HANs) son N-DBPs que se forman por cloración de materia orgánica nitrogenada (aminoácidos, ácidos húmicos, ácido glutámico, ácido fúlvico, histidina) (Reckhow et al., 1990).

Los HANs incluyen dos especies monohalogenadas (bromoacetonirol -BAN-, cloroacetonirol -CAN-), tres especies dihalogenadas (dibromoacetonirol -DBAN-, dicloroacetonirol -DCAN-, bromocloroacetonirol -BCAN-) y tres especies trihalogenadas (tricloroacetonirol -TCAN-, bromodicloroacetonirol -BDCAN- y dibromocloroacetonirol -DBCAN-). Se encuentran en aguas potables en niveles superiores a otros N-DBPs, en valores próximos a $2 \mu\text{g/L}$ de suma de HANs, en para aguas tratadas por cloración. El DCAN suele ser el HAN más frecuente.

3.4.4 Halocetonas (HKs)

Las halocetonas (HKs) son subproductos de la desinfección carbonosos (C-DBPs) junto a los THMs, ácidos haloacéticos (HAAs) e hidrato de cloral (CH). Son DBPs volátiles no regulados que pueden formarse con el tratamiento del agua mediante cloración, cloraminación, dióxido de cloro y ozonización-cloro (Bougeard et al., 2010). Los principales precursores de las HKs son pequeñas moléculas fácilmente degradables tales como las cetonas. Las HKs más comunes en el agua potable son 1,1-dicloroacetona (1,1-DCA), 1,3-dicloroacetona (1,3-DCA) and 1,1,1-tricloroacetona (1,1,1-TCA) (Golfonopoulos et al., 2005; Nikolaou et al., 2001).

Al igual que los THMs, el aumento del tiempo de reacción, la dosificación de cloro y la temperatura aumentan los C-DBPs incluidos HKs, sin embargo el comportamiento de las HKs a los cambios de pH es diferente, de forma que al aumentar el pH disminuye HKs. La formación de 1,1-DCA aumenta con el aumento de amonio. Se ha comprobado que la formación de 1,1,1-TCA se favorece en agua clorada mientras que la de 1,1-DCA se favorece con la cloraminación (Fang, Ma, et al., 2010).

4. TOXICIDAD Y REGULACIÓN DE LOS DBPs

En la práctica se ha demostrado que mantener concentraciones de cloro residual libre entre 0,2 y 1 mg/L en el agua de las redes y depósitos de los sistemas de distribución protege el agua de consumo de la recontaminación biológica; es evidente que el empleo del cloro se ha mantenido a lo largo del tiempo por los importantes beneficios que aporta en el control y minimización de enfermedades de origen hídrico, sin embargo tiene el inconveniente de la formación de DBPs, compuestos considerados un problema de salud pública por su carácter citotóxico, genotóxico y causantes de cáncer en ensayos de laboratorio con animales. El objetivo de la gestión de la calidad en los abastecimientos hoy en día es garantizar la desinfección con cloro u otros desinfectantes, minimizando los contenidos de DBPs.

Numerosos estudios han encontrado relación entre el consumo de agua potable clorada y determinados efectos negativos para la salud en humanos como cáncer de vejiga (Cantor et al., 1987; King et al., 1996; Villanueva et al., 2007) colon, estómago, páncreas, riñón y recto (Bove Jr et al., 2007; Koivusalo et al., 1994) así como efectos adversos para el embarazo y el recién nacido (Hwang et al., 2008; Jones et al., 2009; Nieuwenhuijsen et al., 2008; Toledano et al., 2005;

Waller et al., 2001). Se ha encontrado también que la exposición a los THMs puede contribuir al incremento del riesgo de linfoma de Hodgking (Cantor et al., 1978).

Las evaluaciones de riesgo han demostrado también que los efectos mutagénicos, carcinogénicos y teratogénicos de muchos DBPs no puede atribuirse sólo a los actualmente regulados (Li et al., 2015; Neale et al., 2012; Richardson 2003) sino también a los DBPs emergentes que en muchos casos presentan toxicidades mucho más elevadas que los DBPs regulados aunque con menor concentración. Los subproductos de desinfección nitrogenados (N-DBPs), DBPs yodados (I-DBPs) y los subproductos de desinfección bromados (Br-DBPs) son significativamente tóxicos (Cemeli et al., 2006; Hua 2012; Plewa et al., 2008; Shah et al., 2012). A pesar de los numerosos estudios realizados, aún existen discrepancias sobre los efectos de la exposición a los DBPs en aguas de consumo, obtenidos por diferentes investigadores y aún no existen evidencias claras sobre los efectos del agua de consumo en enfermedades de larga latencia como el cáncer. Sin embargo se han descrito efectos sobre la salud mas claros en aguas de piscinas, como problemas respiratorios en los trabajadores de las piscinas y se encuentran tasas más altas de asma entre los nadadores profesionales. Hay pruebas mixtas que vinculan la asistencia a la piscina y la salud respiratoria entre los niños, aunque un número creciente de estudios sugieren que los beneficios de nadar en piscinas superan los riesgos asociados con la exposición a los DBPs (Villanueva et al., 2015).

Los I-DBPs incluyen a los iodoácidos y a los iodo-trihalometanos, que pueden estar presentes en el agua de consumo en muy bajas concentraciones desde ng/L a µg/L. Los iodo-trihalometanos se han descrito como potenciales citotóxicos (Hebert et al., 2010). Recientes estudios le han atribuido mayores efectos citotóxicos y genotóxicos que sus análogos bromados y clorados, debido a la mayor remanencia potencial del átomo de iodo. Entre las especies de I-THMs el iodoformo (CHI_3) es el más citotóxico y el clorodiiodometano (CHClI_2) el más genotóxico (Richardson et al., 2008; Richardson SD 2008). Adicionalmente se ha comprobado evidencias de toxicidad celular de los I-DBPs, con un nivel de citotoxicidad del iodoformo (CHI_3) de 60 y 146 superior que el bromoformo (CHBr_3) y cloroformo (CHCl_3) respectivamente (Hebert et al., 2010).

Se ha encontrado un elevado grado de citotoxicidad y genotoxicidad en los N-DPBs, especialmente el TCNM y BNM, superior a los THMs; esto se atribuye a la elevada reactividad de grupos nitro. Los bromados y mixtos bromo-cloro-nitrometanos son más genotóxicos que los HNMs clorados. Los estudios específicos sobre los efectos de estos compuestos en la salud son muy escasos. (Richardson et al., 2007). En el caso de los HANs, la Organización Mundial de la

Salud recomienda valores guía para DCAN y DBAN de 20 y 70 µg/L respectivamente. Los límites establecidos por la USEPA para estos dos compuestos son de 6 y 20 µg/L respectivamente.

Se ha constatado que la adsorción dérmica por contacto con el agua durante el baño constituye una importante vía de exposición a sustancias potencialmente tóxicas como las halocetonas (HKs) y los THMs. (Xu et al., 2002). Existe un creciente interés en la familia de halocetonas cloradas y bromadas por sus posibles efectos sobre la salud aunque los conocimientos sobre técnicas analíticas, comportamientos y estabilidad de éstos compuestos son escasos. Los contenidos de HKs no han sido regulados en ningún país dado los escasos datos disponibles. Sin embargo la USEPA los incluyó por sus posibles efectos para la salud (USEPA 2002). Se ha encontrado un carácter mutagénico de algunas HKs como 1,3-dicloroacetona que obtuvo resultados claramente positivos de actividad tumoral sobre piel de ratones, mientras que la actividad de las mono-, 1,1-, 1,1,1- y 1,1,3-haloacetonas fueron negativos (Robinson et al.,) También se ha hallado una cierta actividad citotóxica mediante el ensayo de Ames para la monocloroacetona (Woo et al., 2002).

A partir del conocimiento de los efectos adversos de los DBPs para la salud humana se promulgaron normativas limitantes de los contenidos de éstos compuestos para minimizar los efectos sobre la salud. En 1979 la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) estableció un valor máximo de concentración de THMs en agua potable de 100 µg/L y en 1998 estableció la Stage 1 bajando el nivel de THMs a 80 µg/L e incluyendo por primera vez un límite para los ácidos haloacéticos de 60 µg/L, los bromatos (10 µg/L) y el clorito (1000 µg/L). Por su parte la Unión Europea, en 2009 (98/83/EC 1998) redujo el límite de THMs desde 150 a 100 µg/L, además de incluir cloritos y bromatos, sin considerar ningún otro DBPs.

Si bien la Directiva Europea no establece valores paramétricos de DBPs mas allá de los THMs y Bromatos, el art. 13 de de la citada Directiva exige que "toda contaminación procedente de subproductos de desinfección se mantenga lo más baja posible sin comprometer la desinfección, de conformidad con las instrucciones de la Autoridad Sanitaria". El art. 4 indica que el agua se considera sana y limpia si está "libre de microorganismos, parásitos y de cualquier sustancia que en número o concentración constituya un peligro potencial para la salud humana"; por tanto este punto alude a los DBPs u otros contaminantes, que no deben estar presentes en concentraciones que constituyan un peligro potencial para la salud humana.

En España, la Directiva Europea 98/83/CE fue traspuesta en el R.D. 140/2003 manteniendo sus criterios y los valores paramétricos de THMs y Bromatos, aunque éstos últimos sólo han de ser controlados cuando se emplee tratamiento de ozonización; no establece valor paramétrico para cloritos aunque indica su control en caso de emplear dióxido de cloro como oxidante o desinfectante.

Complementariamente al RD 140/2003, cada comunidad autónoma ha incorporado de aplicación. En Andalucía el Decreto 70/2009 establece los criterios de la Vigilancia Sanitaria de los abastecimientos de agua de consumo basado en el Real Decreto; también define el rango de cloro residual libre a mantener en las redes de abastecimiento público, entre 0,2 y 1 mg/L. En la mayoría de las comunidades autónomas españolas se requiere un valor mínimo de cloro residual de 0,2 mg/L. En la Tabla I.1 se resumen los valores límites de DBPs regulados.

Tabla I.1 Niveles de DBPs regulados
(según “EPA Drinking Water Guidance on DBPs Advice Note nº 4” Versión 2)

Subproducto de desinfección	Valor paramétrico UE	Valor guía OMS	Nivel máximo USEPA
Trihalometanos (THM4)	100 µg/L	(1)	80 µg/L
Acidos Haloacéticos (HAA5)	80 µg/L (*)	70 µg/L (2)	60 µg/L
Bromato	10 µg/L	10 µg/L	10 µg/L
Cloraminas		3 mg/L (3)	4 mg/L (4)
Clorato		0,7 mg/L	
Clorito		0,7 mg/L	1,0 mg/L
Clorofenoles		0,2 mg/L (5)	
Cloruro de cianógeno		0,6 mg/L (6)	
Acido Dicloroacético		0,05 mg/L	
Haloacetónitrilos		(**)	
Acido monocloroacético		0,02 mg/L	
NDMA		0,1 µg/L	
Acido tricloroacético		0,2 mg/L	

(1): cloroformo: 0,3 mg/L, bromoformo: 0,1 mg/L, dibromoclorometano: 0,1 mg/L y bromodiclorometano: 0,06 mg/L
(2): suma de concentraciones de ácido dicloroacético y ácido tricloroacético
(*): Actualmente no existe valor paramétrico. *Valor propuesto por la Comisión Europea.*
(3) hace referencia a monoclaramina.
(4) nivel máximo de desinfectante residual expresado en mg/L de Cl₂.
(5): hace referencia a 2,4,6-triclorofenol.
(6): valor basado en exposición a largo plazo.
(**) dibromoacetónitrilo (70 µg/L), dicloroacetónitrilo (20 µg/L).

5. PROCESOS DE TRATAMIENTO DE POTABILIZACIÓN

En la década de 1970 la calidad del agua potable en el ámbito de la salud pública se percibía con un perfil bajo. Se consideraba que la combinación de coagulación, filtración y desinfección, principalmente con cloración, era un tratamiento completo y suficiente para asegurar la calidad del agua potable (Hrudey 2009). Hoy día el concepto de calidad sanitaria del agua de consumo y las tecnologías de potabilización han evolucionado de forma espectacular, distanciándose enormemente de los criterios de los años 70.

En España el RD 140/2003 de 7 de febrero, criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano define el agua potable o agua “Apta para el consumo” como aquella que es *“salubre, limpia y que no contenga ningún microorganismo, parásito o sustancia, en cantidad o concentración que pueda suponer un riesgo para la salud humana, y cumpla con los requisitos especificados en las partes A y B del Anexo I”* (en dicho anexo se recogen los valores paramétricos de calidad que ha de cumplir el agua). La potabilización es la aplicación de los procesos de tratamiento necesarios y suficientes para obtener agua “Apta para el consumo”, cumpliendo la reglamentación técnico sanitaria vigente.

La reglamentación española califica la calidad del agua con destino al consumo humano (agua prepotable) según el tipo de proceso de tratamiento requerido para su potabilización. Así el RD 927/1988 de Administración Pública del agua y planificación hidrológica clasifica las aguas prepotables en tres tipos:

- * Tipo A1. Tratamiento físico simple y desinfección; aguas con turbidez sin contaminantes significativos requiriendo tan sólo tratamiento físico simple y desinfección: Filtración y Desinfección.
- * Tipo A2. Tratamiento físico normal, químico y desinfección; aguas con coloides naturales, materia orgánica, metales y otros contaminantes en concentración y naturaleza que requiere procesos de Oxidación, Coagulación, Floculación, Sedimentación, Filtración de arena y Desinfección.
- * Tipo A3. Tratamiento físico, químico intensivo, afino y desinfección; aguas con elevadas concentraciones de materia orgánica natural, contaminantes orgánicos persistentes, emergentes, plaguicidas, metales, micropoluentes, toxinas, olores/sabores persistentes u otros contaminantes que requieran, procesos intensivos de oxidación, adsorción con carbones activos o tecnología de membranas, además de los procesos convencionales.

Enlazando dicha clasificación con los criterios de la bibliografía científica, los procesos de tratamiento de aguas potables pueden dividirse en:

- Proceso de tratamiento convencional (A1, A2)
- Proceso de tratamiento avanzado (A3)

El proceso de tratamiento convencional ha sido aplicado mayoritariamente hasta principios del año 2000. Dicho proceso consiste en una primera etapa de oxidación de la materia orgánica e inorgánica contenida en el agua bruta, con cloro (pre-cloración) o permanganato potásico, seguido de una segunda etapa de coagulación, floculación y sedimentación en decantador. En ésta segunda etapa se emplean coagulantes minerales, principalmente sales de aluminio (sulfato de alúmina, policloruros de aluminio) o sales de hierro (cloruro o sulfato férrico) para la coagulación o desestabilización de la suspensión coloidal, así como reactivos coadyuvantes de la floculación como polímeros de dialilamonio (polidadmac) o almidones. Los sólidos hidróxidos en forma de flóculos producidos en la coagulación/floculación son separados por sedimentación (en algunos casos por flotación) en el decantador. La tercera etapa es la filtración del agua decantada y finalmente la desinfección con cloro. En ocasiones se incluye una etapa de adsorción por dosificación de carbón activo en polvo (Fig. I.12). Hay que reseñar la evolución experimentada a partir de la década de los 90 en los tratamientos de coagulación/floculación con la introducción de los coagulantes minerales, policloruros de aluminio en sus tres variantes policloruros, policlorosulfatos y alta basicidad en sustitución del sulfato de alúmina convencional. Los nuevos coagulantes minerales aportaron mejoras sustanciales en la calidad del agua tratada. La introducción de los policloruros de aluminio en España se inició a comienzos de los 90 y se completó en el año 1997 con la construcción de una fábrica en Dos Hermanas (Sevilla).

El desarrollo de la sociedad en los últimos cincuenta años ha motivado el empleo de nuevos productos químicos sintéticos que tras su uso son vertidos a los cauces, alcanzando en ocasiones las captaciones de agua de consumo, en forma de microcontaminantes (Wang et al., 2006). Los procesos convencionales de tratamiento no tienen capacidad para eliminar la mayoría de éstos contaminantes por lo que se han desarrollado nuevas tecnologías de tratamiento para garantizar la salubridad del agua de consumo. Los procesos de tratamientos avanzados incluyen tratamientos de adsorción, oxidación (ozono, dióxido de cloro, cloraminas), oxidación avanzada (combinaciones de Ozono/UV/H₂O₂), tecnología de membranas o bioreactores (Fig. I.13). En España, la aplicación de la Directiva 98/83/EC y su trasposición en el RD140/2003 obligó a la adaptación de la mayoría de las ETAPs, pasando de procesos convencionales a procesos avanzados. El camino seguido por España en cuanto a la adaptación de plantas, fue similar en

otros países. Esquemáticamente la figura I.14 representa los tipos de tratamientos que pueden formar parte de los procesos convencional y avanzado.

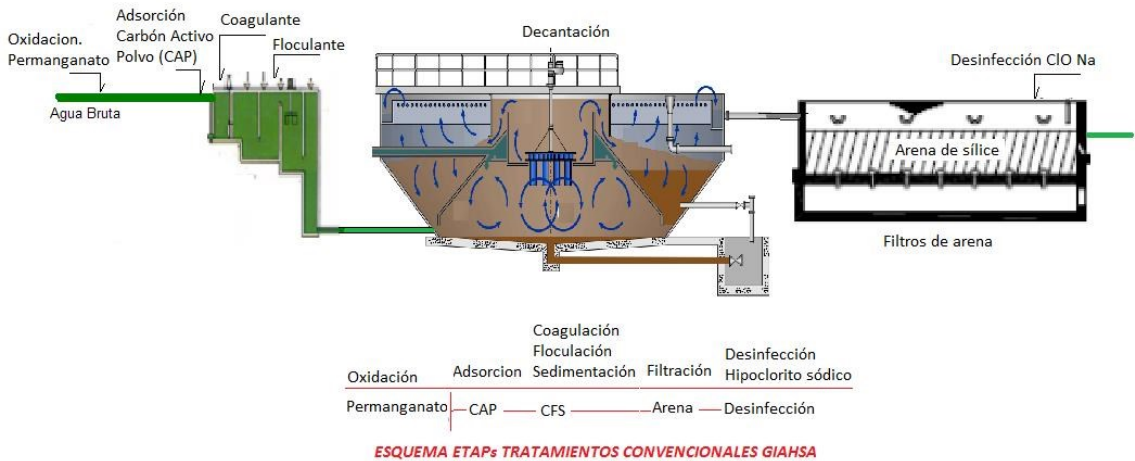


Fig. I.12 Proceso de tratamiento convencional

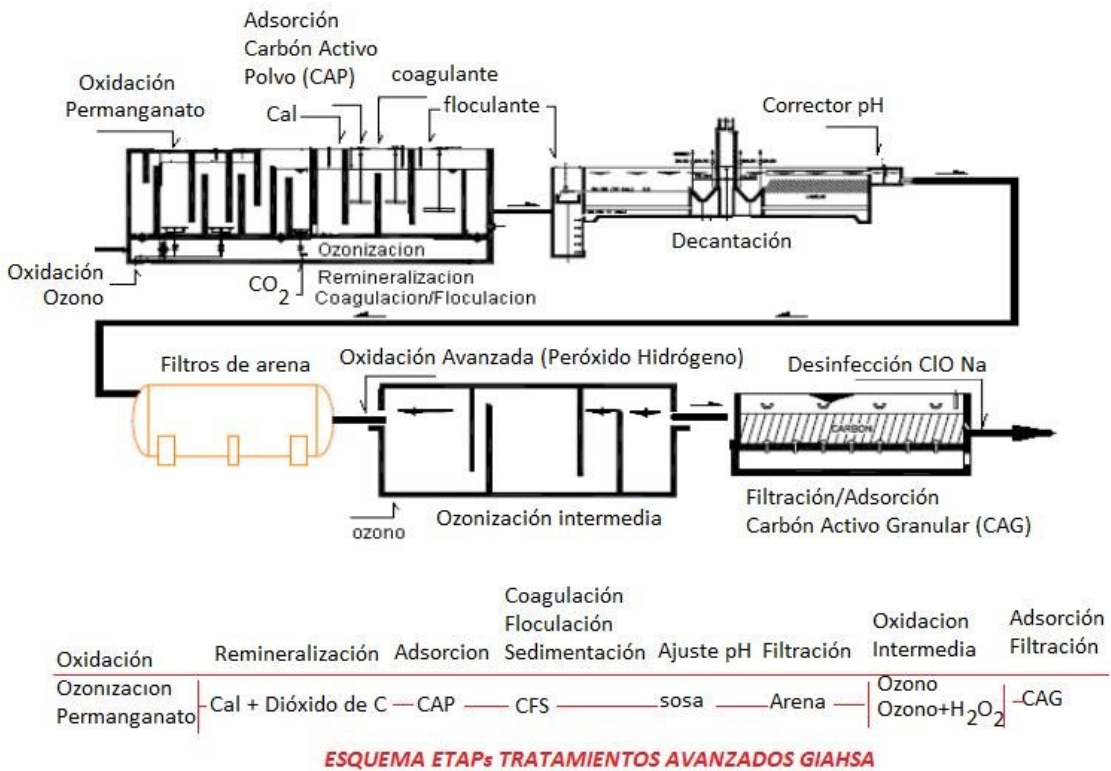


Fig. I.13 Proceso de tratamiento avanzado

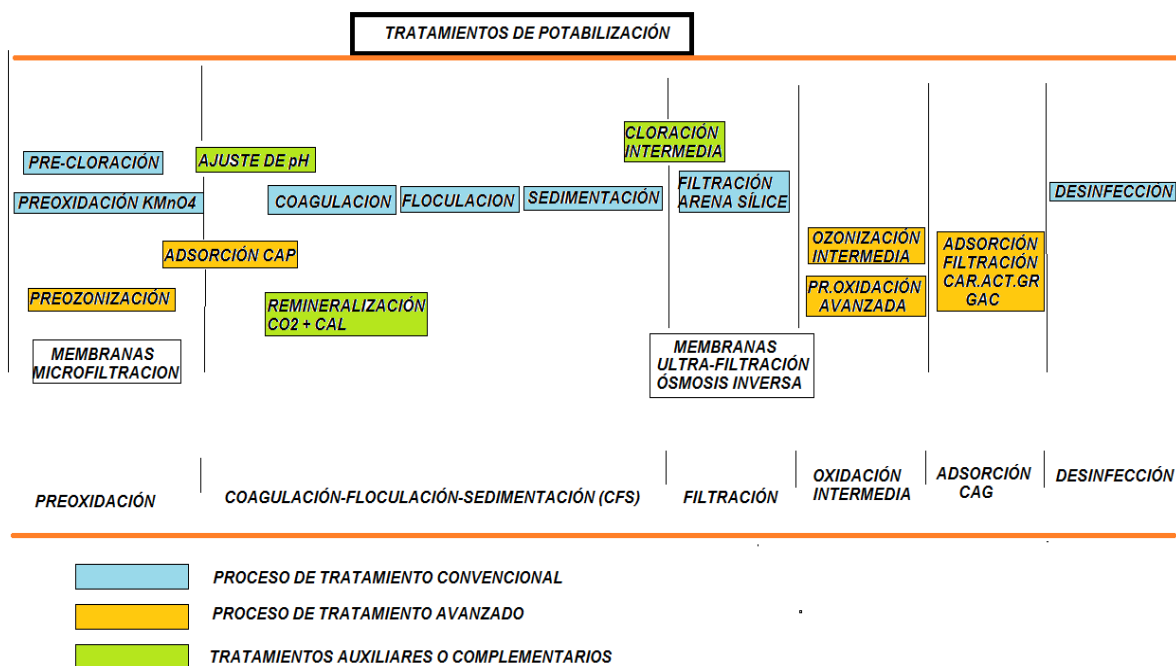


Fig. I.14 Procesos de tratamiento de potabilización

5.1 Adsorción con carbón activo

La adsorción por carbones activos se emplea generalmente para la eliminación de olores, compuestos orgánicos y más recientemente para la eliminación de microcontaminantes en aguas potables y residuales, especialmente plaguicidas y moléculas orgánicas refractarias al tratamiento convencional. Puede aplicarse mediante dosificación en forma de polvo (carbón activo en polvo -PAC-) añadido con anterioridad a la etapa de coagulación, siendo el residuo retirado en los lodos hidróxidos posteriormente en la decantación (Luo, Guo, et al., 2014). Los parámetros específicos de control de éste proceso son la dosis de PAC y el tiempo de contacto; es importante el ajuste del proceso de coagulación, floculación, sedimentación (CFS) para evitar “escapes” de carbón que contaminen el agua tratada. Generalmente la aplicación de carbón activo en polvo favorece la floculación y sedimentación, reduciendo la dosis de coagulante. Es importante la adecuada selección del carbón activo según la molécula orgánica a retener. Este proceso tiene el inconveniente de su elevado coste, dificultad e insalubridad en la manipulación, ensuciamiento de las lamelas de decantadores y de los elementos de la planta así como dificultades en la deshidratación de lodos. Es un proceso efectivo que puede emplearse para el tratamiento de contaminantes orgánicos puntuales de concentración baja o media así como tratamiento de choque en caso de concentraciones elevadas.



(A) Silo almacén y dosificación de PAC



(B) Dosificación PAC big-bag

Fig. I.15 Instalaciones dosificación carbón activo en polvo

La adsorción por carbón activo también se aplica en segunda etapa del tratamiento, posterior al proceso de oxidación, en forma de lecho filtrante de carbón activo granular (GAC). Dado su carácter permanente o continuo, éste tratamiento aporta una mayor garantía de eliminación de contaminantes, además de facilidad de uso; presenta inconvenientes como el elevado coste de explotación por su consumo energético en la elevación del agua y lavado mediante grandes bombas, así como el elevado coste de reposición o regeneración del lecho de GAC una vez saturado. El parámetro básico de control del proceso es el tiempo de contacto, así como el control de la saturación del lecho de GAC, que requiere el análisis periódico del índice de yodo del GAC, o análisis diferencial del contaminante a la entrada y salida de los filtros.



Fig. I.16 Filtro carbón activo granular -GAC-

La adsorción por carbones activos tiene limitaciones de concentración de contaminante; puede llegar a retener hasta 1 mg/L de plaguicidas estando limitado

a concentraciones superiores. En casos de concentraciones elevadas de plaguicidas u otros contaminantes orgánicos susceptibles de eliminación por adsorción, es necesario la aplicación combinada de carbón activo en primera etapa (PAC) y en segunda etapa (GAC). Los carbones activos muestran preferencias a compuestos hidrófobos, bajos pesos moleculares, compuestos cargados positivamente (pH 7-8) y compuestos con aromaticidad (Bui et al., 2016).

5.2 Oxidación con ozono

El ozono es una forma halotrópica del oxígeno. En 1857 se diseñó el primer generador y 1906 se usó por primera vez en la ETAP de Niza (Francia). A partir de 1980 se extendió el uso del ozono en tratamientos de agua. El ozono es un gas inestable que se descompone con facilidad a temperatura y presión ambiente por lo que ha de generarse “in situ” a partir de oxígeno o aire, aplicándole energía de alto voltaje. El ozono tiene un elevado potencial de oxidación ($E = 2,07$ voltios) aventajando al cloro y el dióxido de cloro en la oxidación de la materia orgánica natural y precursores de DBPs así como en la inactivación de microorganismos patógenos en el agua de consumo. El ozono no tiene remanencia en el agua (menos de 30 minutos) lo que representa en parte una ventaja ya que de otra forma aportaría olores al agua así como efectos nocivos, pero al mismo tiempo la ausencia de efecto residual tiene el inconveniente del riesgo de recontaminación del agua por lo que ha de combinarse con un segundo desinfectante con adecuada remanencia. El ozono es selectivo en cuanto a la velocidad de reacción con las sustancias orgánicas de forma que para muchos compuestos la reacción de oxidación es demasiado lenta no alcanzando la mineralización completa. El elevado potencial de oxidación del ozono favorece la ruptura de enlaces múltiples de moléculas orgánicas complejas, por lo que es aconsejable su aplicación previamente a la etapa de CFS, facilita la coagulación y permite la separación de parte de las especies orgánicas por sedimentación. Igualmente se usa en segunda etapa (ozonización intermedia) previamente a la etapa de adsorción con carbón activo granular para la eliminación de aquellas sustancias orgánicas no eliminadas durante la preozonización.

Al igual que otros productos empleados en oxidación / desinfección, el ozono produce DBPs: bromatos, ácido bromoacético, aldehídos, ácidos carboxílicos e incrementa el bromoformo. Para minimizar los DBPs es recomendable el empleo de una etapa adsorción/filtración con GAC con posterioridad a la ozonización. En numerosos trabajos se ha demostrado su eficacia en la eficacia de eliminación de NOM minimizando los DBPs en el agua de consumo. Esta combinación presenta

ventajas sustanciales frente a otras combinaciones de procesos de tratamiento (Badawy et al., 2012; Bond et al., 2011; Mao et al., 2016; Teksoy et al., 2008).

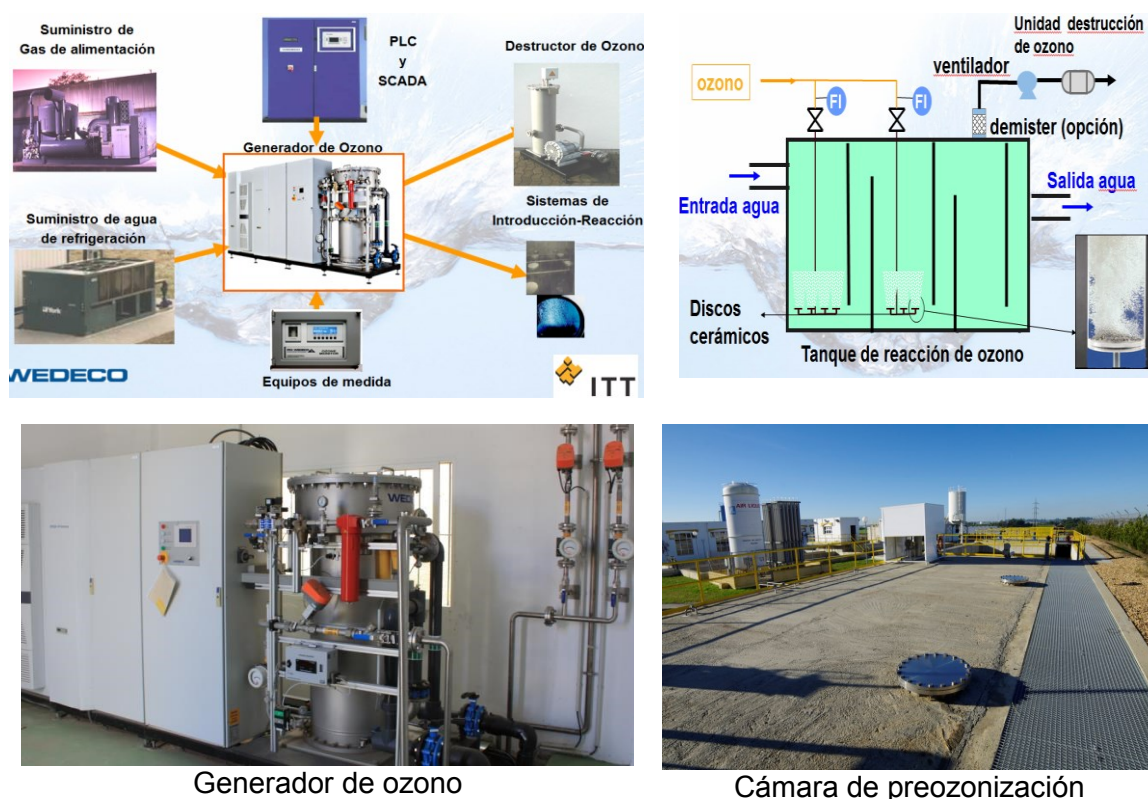


Fig. I.17. Instalaciones ozonización

5.3 Procesos avanzados de oxidación (AOPs)

Los métodos de oxidación tienen como objetivo la destrucción y transformación de sustancias refractarias en sustancias simples. Los métodos tradicionales de oxidación Cl_2 , HClO , H_2O_2 , KMnO_4 y ClO_2 no siempre son efectivos para el tratamiento de la mayoría de los micropoluentes. Sólo los procesos avanzados de oxidación como O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y UV/O_3 a dosis adecuadas, tienen capacidad suficiente para eliminarlos, dado el elevado poder oxidante de los compuestos radicales libres hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$) y su elevada remanencia (Lee, Kim, et al., 2009). Durante el proceso avanzado de oxidación se forman los radicales hidroxilo, con un alto poder oxidante y de transformación de la NOM (Westerhoff et al., 2007) con una velocidad de reacción de dos ordenes de magnitud con respecto al peróxido de hidrógeno (Crittenden et al., 1999). Los radicales hidroxilo tienen capacidad para disminuir mineralizando altas concentraciones de carbono orgánico total (TOC) y de precursores de DBPs contenidos en el agua de origen (Glaze et al., 1982; Raymond Sierka et al., 1985).

La aplicación de procesos AOPs ha ido ganando interés en la industria del tratamiento de agua de consumo como una herramienta útil para la eliminación de NOM minimizando la formación de DBPs (Zhou et al., 2001).

Para evaluar el potencial de reducción de la NOM y la minimización de DBPs en aguas de consumo, muchos trabajos se han focalizado en el ozono (O_3) (Gagnon et al., 1997) radiación ultravioleta (UV) (Chin et al., 2005; Thomson et al., 2002) y AOPs incluyendo peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en combinación con UV: (H_2O_2 /UV) (Toor et al., 2007; Wang et al., 2006), O_3 en combinación con UV: (O_3 /UV) (Amirsardari et al., 2001) y H_2O_2 en combinación con O_3 (H_2O_2/O_3) (Kleiser et al., 2000).



Fig. I.18 Dosificación H_2O_2 en AOP ($O_3+H_2O_2$)

5.4 Tecnología de membranas

Dentro de las opciones de procesos de tratamiento avanzado se encuentran las tecnologías de membranas en sus distintas variantes: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO). Las dos primeras se emplean con frecuencia como soporte o complemento de otras tecnologías de tratamiento dado que su tamaño de poro no permite la eliminación directa de los micropoluentes. Los parámetros clave de selección de membranas son la talla y peso molecular del compuesto a eliminar así como su hidrofobicidad, además de las características operacionales de la membrana. La RO es el tratamiento de membrana más efectivo por su menor diámetro de poro, permitiendo eliminar sustancias refractarias a otros tratamientos (Hai et al., 2011). No obstante, los procesos que emplean membranas son menos selectivos (Lee, Ng, et al., 2009), por lo que para obtener buenos rendimientos de eliminación global de contaminantes es recomendable la combinación de tratamientos de adsorción por carbones activos (GAC/PAC) seguidos de tratamientos con membranas. Algunos

trabajos muestran buenos resultados de eliminación de diferentes contaminantes con el uso combinado de oxidación por ozono y tecnología de membranas (Hutagalung et al., 2015; Sun et al., 2010; Turnip et al., 2015).

6. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DE ANÁLISIS

6.1 Técnicas de extracción y preconcentración

La preparación de muestra es una etapa crítica en el análisis químico, su finalidad es separar los analitos de la matriz en la que se encuentran, obteniendo un extracto en condiciones adecuadas para la técnica analítica a aplicar. Los DBPs se encuentran en concentraciones bajas o muy bajas en aguas de consumo, por lo que se requiere la extracción y preconcentración de los analitos como etapa previa a la aplicación de la técnica cromatográfica.

La extracción de los analitos puede llevarse a cabo en fase sólida, como la extracción en fase sólida (SPE) o microextracción en fase sólida (SPME), en fase vapor en espacio de cabeza directo (HS) ó purga y trampa (P&T) o en fase líquida como la extracción líquido-líquido (LLE), microextracción en fase líquida sobre gota (SDME) o microextracción en fase líquida (LPME) (Ocaña-González et al., 2016)

La extracción líquido-líquido (LLE) es la técnica convencional más antigua y la más utilizada para la extracción de DBPs y otras especies orgánicas en muestras acuosas. Consiste en la incorporación a la muestra, de un disolvente orgánico que retiene y preconcentra los compuestos orgánicos hidrófobos a analizar. Es una técnica sencilla y robusta aunque presenta importantes inconvenientes como la laboriosidad y dificultad de automatización, el difícil acoplamiento con algunas técnicas analíticas, su limitada selectividad y el empleo de volúmenes elevados de disolventes, lo que implica un mayor riesgo de contaminación de la muestra así como menor limpieza y adecuación de la técnica a criterios medioambientales. Además de esto, la LLE no conecta con las tendencias actuales de miniaturización de instrumentos analíticos en los que se requiere volúmenes cada vez menores de extracto. Por todo ello, la LLE no parece ser la técnica mas adecuada actualmente. La SPE reduce en parte estas desventajas; sin embargo, tanto las técnicas de LLE como SPE requieren volúmenes relativamente grandes de muestra, lo que supone una dificultad en aplicaciones analíticas sobre muestras con matrices complejas (Sarafraz-Yazdi et al., 2010).

Para solventar los citados inconvenientes de la técnica de extracción líquido-líquido, en los últimos años se han desarrollado métodos de determinación de DBPs basados en extracción en fase sólida (SPE) que han llegado a sustituir a los métodos LLE en algunos laboratorios y estaciones de control (Boyd et al., 2011;

Gilart et al., 2014).

La SPE retiene los analitos de la muestra por adsorción sobre una fase sólida estacionaria contenida en un cartucho soporte. Las fases estacionarias más comunes son las apolares, como octilsilano (C8) y octadecilsilano (C18); también se han empleado fases estacionarias de tipo sílice enlazada, resinas modificadas y polímeros. Los cartuchos poliméricos Oasis HLB (polímeros con equilibrio hidrofílico-lipofílico) han sido los más utilizados para el análisis de nitrosaminas, HBQs, haloacetamidas (HAcAms) y otros DBPs en muestras de agua (Chu et al., 2015; Kolkman et al., 2015). La SPE tiene ventajas como economía, sencillez, menor consumo de disolventes y fácil automatización. Sus inconvenientes principales son las interferencias de la matriz en algunos analitos, reduciendo la recuperación; especialmente problemáticas son las matrices oleosas, viscosas o con sólidos en suspensión, que pueden ocasionar obstrucciones en los canales de la fase estacionaria.

La técnica de microextracción en fase sólida (SPME) fué introducida en 1990 por Arthur y Pawliszyn (Arthur et al., 1990) cómo una alternativa a la SPE que mejora la extracción de los analitos, reduciendo el consumo de disolvente, el tiempo de análisis y el coste, evitando las interferencias de la técnica SPE. La SPME se realiza en dos etapas; en la primera se extraen los analitos introduciendo la fibra de sílice fundida recubierta con una fase estacionaria adecuada, en la muestra acuosa (inmersión directa, DI-SPME) o en la fase gaseosa (espacio de cabeza, HS-SPME) hasta alcanzar el equilibrio entre el analito en la muestra y la fibra. La segunda etapa es la desorción de los analitos, para ello se introduce la fibra en el inyector del cromatógrafo, a la temperatura requerida por el método.

La SPME presenta importantes ventajas, siendo una de las técnicas de extracción más utilizadas. Es un método de extracción rápido, sencillo, automatizado mediante un dispositivo soporte específico, no requiere el empleo de disolventes y su coste no es elevado; es compatible con las técnicas analíticas más utilizadas, como GC, HPLC-UV y ofrece rangos lineales amplios; la eficiencia de extracción y límites de detección depende del tipo de recubrimiento de fibra seleccionado y de las condiciones de extracción tales como temperatura, tiempo, pH, efecto salino, agitación, disolvente empleado, entre otros. Tiene desventajas como la limitación de temperatura, generalmente en el rango 240-280 °C, inestabilidad con algunos disolventes orgánicos, problemas mecánicos de la fibra por rotura, flexión o decapado lo que en ocasiones reduce la reproducibilidad. Un importante inconveniente es el efecto memoria por el uso repetido de la fibra, por lo que requiere una etapa de acondicionamiento inicial de la fibra (Sarafray-Yazdi et al., 2010). La técnica SPME se ha utilizado para la determinación de numerosos

compuestos DBPs como THMs, N-nitrosaminas, halonitrometanos, haloacetnitrilos (Antoniou et al., 2006; Croue et al., 1989; Hung et al., 2010; Luo, Chen, et al., 2014).

Entre las técnicas de extracción en fase gaseosa, la técnica de extracción en espacio de cabeza estático (HS) se basa en la distribución de los analitos (volátiles) entre la fase acuosa de la muestra y la fase gaseosa (espacio de cabeza). La muestra se introduce en un vial sin llenar por completo, dejando un vacío o espacio de cabeza, cerrándolo herméticamente a continuación. La termostatación del vial con la muestra, extrae y desplaza los analitos de la fase líquida a la gaseosa hasta alcanzar el equilibrio. Una alícuota del extracto gaseoso se inyecta en el cromatógrafo (Hinshaw 2011). Los factores mas críticos en ésta técnica son la temperatura, el tiempo de equilibrio y la relación de volumen de muestra/espacio de cabeza; a temperaturas elevadas pueden darse efectos de degradación de determinados analitos así como disminución de solubilidad de los analitos en la fase vapor afectando a la sensibilidad de la extracción. Una vez alcanzado el equilibrio se transfiere el gas del espacio de cabeza al cromatógrafo, generalmente con una corriente de gas helio. Esta técnica no necesita etapa de preconcentración, empleando un tiempo de análisis corto, no requiere disolventes, es simple y automatizable con lo que se simplifica el procedimiento analítico. Se ha mejorado recientemente con el acoplamiento del espacio de cabeza a un vaporizador con temperatura programable. Esta técnica ha sido muy empleada en análisis de THMs en agua (Culea et al., 2006; Golfopoulou et al., 2001; Nikolaou et al., 2002; Serrano et al., 2007; Simpson et al., 1998). También se ha utilizado en el análisis de N-DBPs, aunque sin conseguir muy bajos límites de detección (Nikolaou et al., 2002). Hay que considerar que HS no extrae las especies CAN y BAN y los límites de detección para los N-DBPs son mayores que los obtenidos en otras técnicas como la LLE (Montesinos et al., 2012a)

Otra técnica de extracción en fase gaseosa es la extracción en espacio de cabeza dinámico, también llamada de purga y trampa (P&T). Esta técnica permite una extracción exhaustiva y cuantitativa de los compuestos orgánicos volátiles. La extracción se realiza en dos etapas, en la primera se hace pasar a través de la muestra una corriente de gas inerte que arrastra los analitos volátiles, que quedan retenidos en una trampa consistente en un absorbente selectivo para los analitos de interés. En la segunda etapa se produce la desorción de los analitos por calentamiento de la trampa. El proceso de extracción puede incluir una etapa de secado para evitar que el vapor de agua desprendido de la purga llegue a la columna produciendo interferencias. Al contrario que en la extracción en espacio de

cabeza estático, los analitos volátiles no alcanzan el equilibrio entre la matriz y la fase gaseosa ya que están siendo extraídos continuamente de la muestra.

Esta técnica presenta ventajas tales como fiabilidad, fácil automatización, no emplea disolventes y tiene una elevada sensibilidad. Sus desventajas son la complejidad de la instrumentación, el efecto memoria que puede producirse con el uso de la fibra absorbente de la trampa, además de interferencias por vapor de agua o la generación de espumas en la superficie de la muestra; para evitar parte de éstos problemas, es necesario el acondicionamiento del equipo tras cada análisis secando el sistema de control de humedad. Esta técnica ha sido empleada en la determinación de THMs (Chen et al., 2001; Golfopoulou et al., 2001; Lara-Gonzalo et al., 2008) y también en N-DBPs aunque con dificultades en la recuperación del TCNM y algunos HANs (Nikolaou et al., 2002).

Volviendo a las técnicas de extracción en fase líquida, y con el objetivo de solventar los problemas de la LLE, basado en el mismo principio se han desarrollado técnicas de microextracción con muy bajos volúmenes de disolvente, obteniendo gran versatilidad y limpieza así como un menor riesgo de contaminación. La microextracción en fase líquida (LPME) es un procedimiento de microextracción y preconcentración de muestras que reduce el consumo de disolventes, a nivel de μL , frente a los varios mL requeridos en la LLE convencional. La técnica es compatible con cromatografía de gases capilar (GC), electroforesis capilar (CE) y HPLC. En LPME, la extracción de los analitos se realiza con una pequeña cantidad de un disolvente inmiscible en agua (fase aceptora) desde una muestra acuosa (fase donadora). Las principales técnicas de la LPME son la microextracción en gota de disolvente (SDME), la microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME) y la microextracción en fibra hueca (HF-LPME) (Sarafraz-Yazdi et al., 2010).

En la SDME la muestra de agua se mantiene en un vial cerrado donde se inserta una jeringa a modo de soporte, haciendo llegar una microgota de disolvente hasta la punta de la jeringa de forma que quede en contacto con el espacio de cabeza o inmersa en el líquido. La microgota retiene los analitos de la muestra y una vez alcanzado el equilibrio, puede ser inyectada en el cromatógrafo. Puede aplicarse en inmersión directa (DI-SDME) o en espacio de cabeza (HS-SDME). Las aplicaciones de DI-SDME están normalmente restringidas a analitos no polares o de polaridad media, así como a aquellos cuyas polaridades pueden reducirse antes de la extracción. Los disolventes orgánicos usados para DI-SDME son inmiscibles con agua. La HS-SDME, se coloca una microgota de disolvente apropiado en el espacio de cabeza de la solución de muestra o en una corriente de muestra de flujo de aire para extraer analitos volátiles (Jeannot et al., 1997; Liu et al., 1996). Esta

técnica es sencilla, barata, rápida y emplea muy poco volumen de disolvente, aunque presenta inconvenientes como la inestabilidad de la gota, difícil automatización y baja capacidad de preconcentración.

La microextracción en fase líquida dispersiva (DLLME) es una variante de la SDME introducida en el año 2006 (Rezaee et al., 2006), en la que la gota de disolvente extractor junto con una cantidad de agente dispersante es inyectada sobre la muestra acuosa que contiene los analitos de interés. El agente dispersante favorece la distribución del extractor en la muestra acuosa de forma que se genera una superficie de contacto entre ambas fases, acelerando la transferencia de los analitos a la fase orgánica. Esta mezcla es centrifugada para la separación, recogiendo la fase orgánica que es inyectada en el cromatógrafo para la determinación analítica. Esta técnica tiene las ventajas de sencillez, rapidez, coste reducido y buena eficiencia de extracción. Tiene los inconvenientes de su laboriosidad, la manipulación de la muestra y no es fácilmente automatizable (Ocaña-González et al., 2016). En algunos casos se ha mejorado la eficiencia de extracción con la introducción de burbujas de aire (Williams et al., 2011) o de burbujas de CO₂ generadas por eferescencia (Medinskaia et al., 2016).

La técnica de microextracción en fase líquida con fibra hueca (HF LPME) fue introducida en 1999 (Pedersen-Bjergaard et al., 1999). Se basa en el empleo de una fibra hueca de polipropileno (u otros materiales, con menor frecuencia) de un solo uso como soporte de una membrana líquida. El interior de la fibra se llena con una solución extractora (fase aceptora); la superficie porosa exterior de la fibra se impregna con un solvente. Finalmente la fibra con la membrana líquida soportada se introduce en la muestra que contiene los analitos (fase donadora) (Bello-López et al., 2012). La técnica de HF-LPME presenta importantes ventajas como sencillez, bajo coste, volumen muy reducido de disolventes, ausencia de efecto memoria al emplear la fibra sólo una vez y principalmente su elevado factor de preconcentración. Los inconvenientes son la baja reproducibilidad en caso de llenado deficiente del interior de la fibra, presencia de burbujas de aire en el interior, errores debido a la dificultosa manipulación dado el reducido diámetro y la dificultad de automatización

Durante la extracción, los analitos son transferidos desde la fase donadora a la fase orgánica aceptora. Finalmente una alícuota del disolvente aceptor con los analitos (extracto) es introducido en el cromatógrafo para la determinación analítica.

Las condiciones que intervienen en la extracción son el disolvente aceptor, la longitud de la fibra, la temperatura, tiempo, velocidad de agitación, efecto salino, pH

de la muestra y el empleo de soluciones carriers o facilitadoras de la transferencia a través de la fibra.

La HF-LPME puede aplicarse en dos configuraciones:

- Configuración en dos fases: se emplea el mismo disolvente, generalmente inmiscible en agua tanto en el interior de la fibra como en la superficie porosa.
- Configuración en tres fases: la fase donadora y aceptora son soluciones acuosas separadas por una membrana líquida soportada (SLM) sobre la superficie de la fibra (Ocaña-González et al., 2016).

La configuración de la HF-LPME en dos fases se emplea principalmente en determinaciones cromatográficas de compuestos orgánicos de baja volatilidad, como es el caso de los DBPs volátiles y semivolátiles. El modelo matemático propuesto por Pederson-Bjergaard, explica la transferencia de analitos desde la fase aceptora a la donadora basado en la diferencia de concentraciones de los analitos entre ambas fases líquidas inmiscibles (Pedersen-Bjergaard et al., 2008):

La transferencia de masas del analito desde la fase acuosa (donadora) a la fase orgánica (aceptora) persiste hasta que alcanza el equilibrio termodinámico o se interrumpe la extracción.



Se establece un balance de masas dinámico entre las diferentes fases, según la expresión:

$$C_d \cdot V_d + C_a \cdot V_a = C_d^0 \cdot V_d \quad (I.13)$$

C_d y C_a : concentraciones de analito en la fase donadora y en fase aceptora.

V_a y V_d : volumen de la fase donadora y de la fase aceptora respectivamente.

C_d^0 es la constante inicial del analito en la fase donadora.

En condiciones de equilibrio, K es el coeficiente de partición del analito:

$$K = \frac{C_{eq,a}}{C_{eq,d}} \quad (I.14)$$

$C_{eq,a}$ es la concentración de analito en la fase aceptora en el equilibrio

$C_{eq,d}$ es la concentración del analito en la fase donadora en el equilibrio.

La concentración del analito en la fase aceptora (orgánica) en las condiciones de equilibrio viene dada por:

$$C_{eq.a} = KC_{eq.d} = \frac{KC_d^0}{1+K(\frac{V_a}{V_d})} \quad (I.15)$$

El balance de masas dinámico del analito en la extracción se expresa:

$$\frac{d(C_a V_a)}{dt} = \beta_a A_i [KC_d - C_a] \quad (I.16)$$

A_i es el área de la interfase.

β_a coeficiente de transferencia de masas total del analito en la fase orgánica.

K es el coeficiente de partición en el equilibrio

Si se considera la transferencia de masas a través de la interfase liquido-liquido, el coeficiente de transferencia de masa total es:

$$\frac{1}{\beta_a} = \frac{1}{K_a} + \frac{1}{K_d} \quad (I.17)$$

K_a y K_d : coeficientes de transferencia de masa para el analito en la fase orgánica (fase aceptora) y fase acuosa (fase donadora)

β_a coeficiente de transferencia de masas total del analito en la fase extractora

Considerando que el volumen de la fase aceptora V_a permanece constante, A_i también será constante. Combinando ambas ecuaciones se puede expresar C_a en función del tiempo:

$$C_a(t) = C_{eq,a} (1 - e^{-Kt}) \quad (I.18)$$

$C_{eq,a}$ es la concentración del analito en la fase aceptora en el equilibrio,

k es la constante de velocidad (s^{-1})

$$C_{eq,a} = \frac{KC_d^0 V_a}{V_d + K V_a} \quad (I.19)$$

$$K = \frac{\beta_a A_i}{V_a} \left(1 + \frac{K V_a}{V_d} \right) \quad (I.20)$$

Las dos últimas ecuaciones muestran los parámetros experimentales que influyen en la extracción. Maximizando β_a y A_i combinado con la minimización de V_d y V_a se obtienen mayores velocidades de extracción por tanto menor tiempo de extracción. Aumentando la longitud de la fibra se consigue mayor área superficial.

Según la teoría de la doble película de Withman, el coeficiente de transferencia de masa en la muestra (donador) o en la fase aceptora está relacionado con el coeficiente de difusión del analito D y con el espesor de la película inmovilizada en los poros δ o película de difusión de Nersnt.

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad (I.21)$$

Esta ecuación sugiere que se puede conseguir un aumento de β , reduciendo δ y esto se puede conseguir aumentando la velocidad de agitación.

6.1.1 Microextracción asistida por efervescencia (EA-M)

La microextracción asistida por efervescencia (EA-M) basada en la fuerza de dispersión aportada por la reacción de efervescencia fue desarrollada por Lasarte-Aragonés. El empleo de efervescencia para los análisis de compuestos volátiles y semivolátiles puede aportar simplicidad al proceso de extracción y mejorar la selectividad. Las burbujas de gas (CO_2) arrastran los analitos desde la fase líquida a la fase vapor facilitando el equilibrio. Generalmente la efervescencia mejora la eficiencia de extracción, simplifica el análisis, mejora la selectividad y reduce las operaciones mecánicas tales como centrifugación, agitación, reduciendo el tiempo de análisis. En la Tabla I.2 se muestra una revisión del empleo de la efervescencia en métodos analíticos.

Tabla I.2. Revisión de aplicaciones de la efervescencia en análisis químico

Aplicación	Técnica de extracción	Agente efervescente	Efecto de la efervescencia	Referencias
Análisis de compuestos aromáticos nitrogenados (2011)	Microextracción dispersiva en fase sólida asistida con efervescencia (EA-D μ SPE)	Carbonato sódico y dihidrogenofosfato de sodio (sorbente) <i>Tableta efervescente: 0,25gr</i>	Puede facilitar la extracción on-site de muestras. 1 hora de preparación de la tableta, lo que puede ser una limitación del método.	(Lasarte-Aragonés et al., 2011)
Análisis de 5 triazinas en agua (2014)	Microextracción on-site en fase líquida asistida con efervescencia (EA-OLLME)	Ácido cítrico (38,9%) bicarb.sódico(51,1%), 1-undecanol 10% como disolvente extracción <i>Tableta efervescente: 2gr</i>	La efervescencia favoreció la extracción: reducido tiempo de extracción, sin centrifugación. Tiempo de efervescencia: 3 min, Tiempo extracción: 10 min.	(Liu et al., 2014)
Análisis de fungicidas en zumo de manzana (2014)	Microextracción dispersiva en fase líquida asistida con efervescencia (EA-DLLME)	Carbonato sódico en muestra acuosa. Luego mezcla de extracción: extractor ácido acético y precursor de efervescencia <i>Mezcla efervescente en polvo</i>	El factor de enriquecimiento de los analitos diana se incrementó con el aumento de la cantidad de agente efervescente hasta 0,696 gr. a partir del cual permaneció constante. La efervescencia acortó sustancialmente el tiempo de extracción, no necesitó disolvente dispersante, no necesita instrumentos como agitador o ultrasonidos.	(Jiang et al., 2014)
Análisis de seis herbicidas en agua (2014)	Microextracción dispersiva en fase líquida asistida con efervescencia con nanopartículas magnéticas (MNPs) (EA-DLLME)	Mezcla de 1-octanol y nanopartículas magnéticas de Fe ₃ O ₄ en ácido acético. La mezcla es inyectada en la muestra con carbonato. <i>Mezcla efervescente en polvo</i>	Las burbujas de CO ₂ generadas durante la efervescencia hacen posible la dispersión del disolvente de extracción	(Lasarte-Aragonés et al., 2014)

Aplicación	Técnica de extracción	Agente efervescente	Efecto de la efervescencia	Referencias
Análisis de antioxidantes en preparados alimenticios (2015)	Microextracción con nanotubos de carbono de múltiples paredes, grafitizados y asistida con efervescencia (EF-GMWCNTs)	Tableta efervescente: dihidrógeno-fosfato de sodio, carbonato sódico y carboxil GMWCNTs Tableta efervescente	El uso de un comprimido efervescente puede dispersar homogéneamente los GMWCNTs-COOH en la solución acuosa, lo que aumenta la interacción entre los analitos diana y el sorbente, mejorando el factor de enriquecimiento	(Wang et al., 2015)
Análisis de antipireno en muestras de saliva (2016)	Microextracción dispersiva en fase líquida asistida con efervescencia (EA DLLME)	Na ₂ CO ₃ (0.5 mol/L) CH ₃ COOH (1 mol/L) Solución efervescente	Las microburbujas de dióxido de carbono generadas "in situ" conducen a la dispersión del disolvente de extracción en la muestra acuosa y la extracción del analito en fase orgánica. Con la efervescencia se evita la adición de disolvente dispersante y la etapa de centrifugación.	(Medinskaia et al., 2016)
Análisis de ofloxacin en muestras de orina humana (2016)	Microextracción en fase líquida con disolvente conmutable, asistida por efervescencia (EA-SS-LPME)	Na ₂ CO ₃ (2 mol/L) H ₂ SO ₄ (2,5 mol/L) tiempo extracción: 2 min. muestra: 1 ml Ac.hexanoico: 50 µL Mezcla efervescente en polvo	Conversión de ácidos grasos en forma hidrófila, en presencia de carbonato sódico. La inyección de ácido sulfúrico en la solución disminuyó el pH. Así, se generaron microgotas del ácido graso. Las burbujas de dióxido de carbono generadas "in situ", promovieron el proceso de extracción y la separación final de fases	(Vakh et al., 2016)
Extracción de fungicidas en muestras de agua (2016)	Microextracción líquido-líquido dispersiva con líquido iónico asistida por tabletas efervesc. magnéticas (META-IL-DLLME)	1:1 M ratio de carbonato sódico y dihidrogeno-fosfato sódico 10 mg de Fe ₃ O ₄ , 60 µL de líquido iónico Tableta efervescente 0,8 gr.	La elevación de la temperatura provoca mayor efervescencia aumentando la eficiencia de extracción	(Yang et al., 2016)

Aplicación	Técnica de extracción	Agente efervescente	Efecto de la efervescencia	Referencias
Análisis de compuestos volátiles y semivolátiles (2016)	Una descompresión abrupta de la cámara de extracción provoca la efervescencia, arrastrando los analitos	Disolución de gas portador (CO ₂) en muestra líquida. Descompresión abrupta a 1.5 bar lleva a la efervescencia y provoca la extracción	Rápida extracción de compuestos volátiles y semivolátiles en matrices líquidas. La extracción gaseosa es adecuada para análisis de compuestos volátiles y semivolátiles presentes en varias muestras.	(Chang et al., 2016)
Extracción de alcaloides y flavonoides a partir de <i>Epidemidii herba</i> (2017)	Microextracción en fase sólida en punta de pipeta con polímero de nanotubos de carbono (EPT-SPME)	<i>Bicarbonato sódico</i> : 3mg; dihidrogeno fosfato sódico. Tiempo efervesc. 1,5min, volúmen muestra 500 µL <i>Mezcla efervescente en polvo</i>	La efervescencia favorece la interacción entre el sorbente y los analitos. El procedimiento de mezcla efervescente en polvo puede ser más adecuado que la tableta debido a la complejidad de preparación de la tableta	(Wang et al., 2017)

6.2 Técnica cromatográfica y detección

La cromatografía de gases (GC) es una técnica analítica de separación basada en las diferencias de volatilidad de los solutos y su distinta capacidad de interacción con la fase estacionaria. Su empleo se restringe a compuestos estables térmicamente con masa molecular inferior a 1000, susceptibles de volatilización a temperatura inferior a 400 °C. Es la técnica mas eficiente para el análisis de compuestos volátiles y semivolátiles, por sus propiedades de volatilidad, estabilidad térmica y baja polaridad (Cela R. 2002).

La separación cromatográfica se realiza inyectando la muestra en una corriente de gas inerte a alta temperatura, la cual se hace pasar a través de una columna cromatográfica de longitud entre de 30 a 60 m y muy reducido espesor, rellena con una fase estacionaria generalmente apolar o moderadamente polar con resistencia térmica suficiente, donde tiene lugar la separación de los componentes de la mezcla.

Los compuestos orgánicos volátiles en matrices de agua se han analizado con columnas capilares generalmente de sílice fundida recubiertas de una fase líquida. En general la fase estacionaria es de dimetilpolisilano (no polar) combinada con diferentes grupos de fenilo o cianopropilfenilo para conseguir diferentes grados de polaridad. En algunas aplicaciones se ha buscado reducciones de los tiempos cromatográficos para una mayor eficiencia de los análisis, empleando columnas relativamente cortas (entre 2 y 20 m) y diámetros internos pequeños (0,03 – 0,25 mm) y programas de temperatura rápida (Brown et al., 2006; Pérez Pavón et al., 2008). No obstante, la eficiencia de ejecución del método también puede conseguirse por el análisis simultáneo de muestras, lo que permite el análisis de dos o más grupos de compuestos en un mismo operación de separación o cromatograma; generalmente en esos casos se emplean columnas convencionales de 30 m de longitud, diámetro interior de 0,25 mm y fase estacionaria 0,25 µm.

Los detectores mas empleados para la determinación cromatográfica de compuestos volátiles son el detector de captura de electrones (Antoniou et al., 2006; Golfopoulou et al., 2001; Nikolaou et al., 2002; Tor et al., 2006; Voraadisak et al., 2006; Zhao 2004) y el detector de masas (Allard et al., 2012; Allonier et al., 2000; Cela R. 2002; Liew et al., 2012; Pérez Pavón et al., 2008; Serrano et al., 2007). El detector de captura de electrones tiene una elevada selectividad para los compuestos con elevada afinidad electrónica como los halógenos y grupos nitro, siendo muy adecuado para la determinación de

THMs, HNMs, HANs y HKs, llegando a obtener muy bajos límites de detección aunque la identificación se realiza por comparación de tiempo de retención cromatográfica pudiendo dar lugar a errores. Por otro lado el detector de masas, es el más moderno aunque probablemente sea hoy en día el más empleado ya que ofrece la ventaja de aportar información cuantitativa y cualitativa del analito llegando a su identificación inequívoca (Farré et al., 2012; Pérez Pavón et al., 2008). Dentro de los distintos tipos de analizadores de masas (cuadrupolo, trampa iónica, sector magnético o tiempo de vuelo) el cuadrupolo es el más empleado para el análisis de contaminantes ambientales, por su elevada sensibilidad, su capacidad de identificación del analito y su relativo bajo mantenimiento (Gross 2004).

6.3 Análisis de THMs e I-THM

Se han desarrollado numerosos métodos de análisis para la determinación de THMs en aguas de abastecimiento basados principalmente en cromatografía de gases con detección por captura de electrones (ECD) o por espectroscopia de masas (MS); La detección por captura de electrones es especialmente sensible para el análisis de compuestos orgánicos halogenados, aunque tiene limitaciones en la selectividad de los analitos; sin embargo la detección por espectroscopía de masas tiene ventajas en la selectividad o identificación fiable de los analitos, aunque con menor sensibilidad (Nikolaou et al., 2002).

Las concentraciones de THMs en aguas de consumo son bajas ($\mu\text{g/L}$) y los I-THMs se encuentra en niveles de concentraciones aún menores, en orden de ng/L , por lo que se requiere la preconcentración de los analitos como paso previo a la determinación cromatográfica. El primer método empleado para la extracción de los THMs fué la extracción líquido-líquido (LLE) (Castello et al., 1986; Golfinopoulos et al., 2001; Nikolaou et al., 2002; USEPA 1998), e igualmente para los I-THMs (Cancho et al., 2000; Hansson et al., 1987). Dicha técnica de extracción implica una laboriosa y lenta preparación así como un consumo apreciable de disolvente por lo que se mejoró mediante las técnicas de extracción en fase sólida SPE (Gioia et al., 2004) y microextracción en fase sólida (SPME) empleada para THMs principalmente en espacio de cabeza (Antoniou et al., 2006; Bahri et al., 2010; Cho et al., 2003; Lara-Gonzalo et al., 2008; San Juan et al., 2007). Recientemente, en línea con la tendencia de la miniaturización, se ha empleado la microextracción sobre gota de disolvente (SDME) (Tor et al.,

2006; Zhao 2004). El empleo de SPME para la determinación de THMs y otros compuestos orgánicos volátiles es de interés por su rapidez, simplicidad, libre de disolventes y con un cierto grado de automatización, por lo que se han realizado estudios de mejora, analizando la eficiencia de diferentes tipos de fibra para la extracción de los I-THM en fase sólida por SPME comprobándose una mayor sensibilidad en la fibra Carbowax / divinilbenceno, alcanzando límites de detección entre 1,2 y 3 ng/L para análisis de THMs en HS-P&T (Ikem 2010; Lara-Gonzalo et al., 2008; Ruiz-Bevia et al., 2009; Zoccolillo et al., 2005), y los métodos estáticos CLSA/GC-MS (Joll et al., 2010) y HS-MS (Caro et al., 2007; Serrano et al., 2007). Recientemente, se ha aplicado la técnica de microextracción en fase líquida con fibra hueca (HF-LPME), para la determinación de THMs. (Rosero et al., 2012; Vora-adisak et al., 2006) obteniendo muy bajos límites de detección.

Dado el creciente interés en el control de los I-DPB, se ha desarrollado un método de determinación simultánea de THMs y I-THMs basado en HS SPME-GC/MS, obteniendo bajos límites de detección (Allard et al., 2012). Continuando con el objetivo de determinación simultánea de los 10 trihalometanos en un solo proceso analítico, en el *Capítulo V* de ésta Tesis se muestra el desarrollo de un nuevo método basado en HF-LPME que aporta mejoras de simplicidad y ausencia de contaminación cruzada, además de muy bajos límites de detección. La tabla I.3. muestra un resumen de métodos de análisis de THMs y I-THMs publicados.

6.4 Análisis de N-DPBs y HKs

Tradicionalmente la determinación de HANs, HNMs y HKs se ha realizado mediante extracción LLE y análisis por GC-ECD o GC-MS basado en US EPA Method 551 (Cohen 1990) y US EPA Method 551.1 (USEPA 1998), evolucionando posteriormente hacia otras opciones mas eficientes como SPME y análisis por ECD o MS (Montesinos et al., 2012b) con bajos LD en el análisis de HANs (2 - 40 ng/L). Un método para la determinación simultánea de HANs, HNMs and I-THMs ha sido desarrollado (Luo, Chen, et al., 2014), empleando SPME con fibra CAR/PDMS/DVB, obteniendo límites de detección entre 6 - 40 ng/L y 1 - 50 ng/L para HANs y HNMs respectivamente. También se han empleado técnicas de microextracción HS SDME en espacio de cabeza (Montesinos et al., 2011) reduciendo el tiempo de extracción y bajando los límites de detección de los nueve HNMs 0.06–1.2 µg/L) con respecto al método LLE-GC-MS (0,09–6 µg/L).

En la determinación de HKs simultáneamente con THMs, HANs, HKs, hidrato de cloral y cloropicrin mediante GC-ECD se obtuvieron límites de detección entre 50-120 ng/L (Nikolaou et al., 2002). Recientemente un método basado en LLE-GC-MS con triple cuadrupolo ha sido desarrollado para la determinación de trece DBPs mejorando los LDs (3-14 ng/L) (Liu, Duan, et al., 2015). También se ha empleado un procedimiento de microextracción líquido-líquido (MLLE) adaptado del método US EPA 551.1 que emplea prácticamente el extracto completo (50 μ L) con un inyector vaporizador de temperatura programada sobre un GC MS, obteniendo bajos límites de detección para los 14 HKs analizados (6–120 ng/L) (Serrano et al., 2014). También algunos métodos basados en microextracción en fase sólida SPME-GC-MS han sido desarrollados para la determinación de HKs (1,1-DCA and 1,1,1-TCA) con LD de 100 y 180 ng/L respectivamente, y manual HS-SPME/GC-ECD, con LD de 0.3 y 8.3 ng/L, respectivamente (Antoniou et al., 2006). Sin embargo se ha podido comprobar que los métodos de SPME tienen problemas de reproducibilidad por la fibra, o limitada capacidad de extracción causada por la baja cantidad de material sorbente (Laaks et al., 2012). Otro método basado en HS-SPME/GC-MS se desarrolló para la determinación de 14 HKs; éste método obtuvo bajos LDs (10 HKs: 15-600 ng/L; 1,1-DCA and 1,1,1-TCA: 15 ng/L) (Serrano et al., 2015). El *Capítulo VI* de ésta Tesis muestra el desarrollo de un nuevo método basado en HF-LPME para la determinación de 20 DBPs de los grupos de THMs, HNMs, HANs y HK. La tabla I.5. muestra algunas aplicaciones publicadas sobre métodos analíticos y formación de HNMs, HANs, HKs en aguas de consumo y piscinas.

Tabla I.3. Métodos de análisis de THMs y I-THMs. Límites de detección y recuperación

Técnica	Procedimiento extracción	THM4		I-THM		Ref.
		Recup. %	LD µg/L	Recup. %	LD µg/L	
LLE-GC-ECD	2 ml n-hexane	103,0-111,0	0,025-0,05			(Golfopoulos et al., 2001)
LLE-GC-ECD	2 ml MTBE; 6 g NaSO ₄	87,6-112,8	0,010-0,007			
LLE-GC-MS	2 ml MBTE; 6 g NaSO ₄	87,6-112,8	0,010-0,030			(Nikolaou et al., 2002)
HS-SPME-GC-µECD	PDMS, T: 30-45°C, t: 20-40 min Desorción T: 200-300°C, t: 2-6 min	74,7-120,9	0,059-0,317			(Rosero et al., 2012)
HF-LPME-GC-ECD	Accurel PP ø330µm; e:150µm; L:110mm, T:25-50°C, t:5-20min 0-10%,sal; 1-octanol.	80,3-104,2	0,018-0,049			(Rosero et al., 2012)
HF-LPME-GC-ECD	Accurel Q 3/2 PP HF, ø600µm; e:200µm; 35°C, no agitación, no sal, 30 min., long: 8,5cm. 1- octanol	98,0-105,0	0,010-0,200			(Vora-adisak et al., 2006)
DLLME-GC-ECD	0,5ml acetona (disolv.dispersor) con 20 mL disulfuro carbono (disolvente extracción)	95,0-107,8	0.05-0,040			(Luo, Chen, et al., 2014)
LPME-GC-ECD	n-hexano, t: 5min, velocidad agit 600rpm, T: 25°C, NaCl 3M	73,0-78,0	0,23-0,45			(Tor et al., 2006)
HS-LPME-GC-ECD	1-Octanol. 15ml, HS, 40ml vial, 10min. extract., 800rpm, 20°C. 0.3 g/ml NaCl	108,4-112	0,15-0,40			(Zhao 2004)
HS-SPME-GC-ECD	Fibra 65 µm Carbowax- divinilbenzeno			83,3-90,0	0,0012-0,030	(Cancho et al., 1999)
LLE-GC-ECD	2 ml MTBE			100,0-104,0	0,010-0,030	(Cancho et al., 2000)
HS-SPME-GC-MS	CAR/PDMS/DVB, t 30min, T 40°C			80,9-93,0	0,002-0,070	(Luo, Chen, et al., 2014)
HS-SPME-GC-MS	CAR/PDMS/DVB, t 15min, T 70°C	84,0-103,0	0,003-0,020	84,0-103,0	0,003-0,008	(Allard et al., 2012)

7. MODELOS PREDICTIVOS DE FORMACIÓN DE THMs

Desde el descubrimiento de la formación de THMs en el agua de consumo en 1974, la comunidad científica ha tratado de conocer los mecanismos y factores que influyen en la formación y evolución de los DBPs durante la potabilización y los sistemas de distribución, desarrollando modelos matemáticos para su control y minimización. El primer modelo predictivo de formación de THMs en agua de consumo se desarrolló en 1983 (Engerholm et al., 1983) habiéndose publicado hasta la fecha mas de 150 modelos basados en estudios tanto a escala de laboratorio como a escala real (Brown et al., 2011; Chowdhury et al., 2009).

Dichos modelos tratan de identificar los efectos de las diferentes variables de calidad y operacionales que intervienen en la formación de los DBPs en diferentes condiciones ambientales, simulando su comportamiento mediante expresiones matemáticas. Los mecanismos de formación de DBPs son muy complejos y cambiantes por las variaciones estacionales, espaciales e interacciones cinéticas que tienen lugar en la reacción del cloro con la heterogénea composición del agua de origen (Kulkarni et al., 2010). Debido a esta complejidad, los modelos cinéticos no son suficientes para conocer y reproducir el comportamiento real y por ello la mayoría de los modelos desarrollados responden a ecuaciones empíricas o semi-empíricas que interrelacionan variables de calidad y operacionales obtenidas a escala real o de laboratorio y modelizadas mediante análisis de regresión lineal y no-lineal.

También debido a esta complejidad, la mayoría de los modelos predictivos desarrollados son específicos del sistema de distribución donde han sido desarrollados y su capacidad predictiva es limitada o inadecuada en otros sistemas de distribución con características diferentes (Elshorbagy 2000). El desarrollo de un modelo predictivo de formación de DBPs “universal” que pueda ser aplicado en diferentes condiciones de tratamientos y sistemas de distribución es una gran aspiración en el campo del agua de consumo, como demuestra el elevado número de modelos publicados (Lu et al., 2011). (Golfonopoulos et al., 2002). En el *Capítulo IV* de esta Tesis se ha abordado la mejora de la adaptabilidad de los modelos a las diferentes condiciones de contorno, mostrando el desarrollo de un nuevo modelo predictivo en dos etapas.

La mayoría de los modelos predictivos publicados en la literatura científica están basados en análisis de regresión múltiple, lineal o no lineal. Los modelos lineales se describen mediante la siguiente ecuación:

$$Y = \sum \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i X_i; \quad Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 \dots \beta_n X_n \quad (1.22)$$

Los modelos no lineales corresponden a su transformación logarítmica

$$Y = \beta_0 \prod_{i=1}^m X_i^{\beta_i}$$

$$\log (X) = \log (\beta_0) + \sum_{i=1}^p \beta_i \log (X_i); \quad Y = 10^{\beta_0} + X_1^{\beta_1} + X_2^{\beta_2} + \dots X_n^{\beta_n} \quad (1.23)$$

donde Y es la variable dependiente, correspondiente a la concentración del DBP y X_i , desde $i=1$ a p son las variables independientes o variables explicativas que intervienen en el modelo (temperatura, DOC, pH...). En la Tabla 1.4 se muestran algunos de los modelos publicados.

En un trabajo reciente, se analiza la capacidad predictiva y la aplicación de 87 de los modelos de DBP del cloro publicados en los últimos 30 años concluyendo que los de mayor calidad o capacidad predictiva son los modelos basados en análisis de regresión múltiple que incluyen al menos cinco de las siete variables explicativas siguientes: DOC, UV_{254} , Br^- , pH, dosis de cloro, tiempo de reacción y temperatura. La mayoría de los modelos predictivos publicados hasta el momento corresponden a THMs, seguido de HAA, pero son muy escasos los modelos predictivos para los DBPs no regulados mayoritarios en el agua como NDMA, haloacetonitrilos, halonitrometanos y especies iodadas (Ged et al., 2015).

Los modelos predictivos elaborados, validados y recalibrados a partir de datos reales de plantas y sistemas de distribución pueden alcanzar una elevada capacidad predictiva (Lu et al., 2011) constituyendo una herramienta útil para la gestión del abastecimiento, ya que permite predecir y por tanto actuar anticipadamente sobre las variables operacionales del proceso de potabilización para evitar elevaciones de los valores de DBPs en el agua del grifo del consumidor.

Tabla I.4. Modelos predictivos de formación de THMs en aguas de abastecimiento

Model (TTHM)	Procesos de tratamiento	Ref
$TTHM = 10^{0.518} (COD)^{0.801} (Cl_2)^{0.261} (Br^-)^{0.223} (t)^{0.264}$		(Amy et al., 1998)
$TTHM = 10^{-1.385} (COD)^{1.098} (Cl_2)^{0.152} (Br^-)^{0.068} (T)^{0.609} (pH)^{1.601} (t)^{0.263}$	(agua bruta)	(Amy et al., 1998)
$TTHM = 0.044 (COD)^{1.030} (t)^{0.262} (pH)^{1.149} (Cl_2)^{0.277} (T)^{0.968}$		(Rodriguez et al. 2000)
$TTHM = 16.9 + 16.0 (TOC) + 3.319(Cl_2) - 1.135(T) + 1.139(t)$	Charlesbourg	(Sérodes et al. 2003)
$TTHM = 21.2 + 2.447(Cl_2) + 0.499(t)$	Sainte Foy	(Sérodes et al. 2003)
$TTHM = 11.967 (TOC)^{0.398} (T)^{0.158} (Cl_2)^{0.702}$	Estambul. ETAP Buyukcekmece: Aer.,pre-Cl ₂ , CFS-SF Des.	(Toroz and Uyak 2005)
$TTHM = 10^{-0.038} (Cl_2)^{0.654} (pH)^{1.322} (t)^{0.174} (SUVA)^{0.712}$	Estambul Turquia:ETAP Terkos: Conv.Proc.; pre-Cl ₂ ETAP ETAP Buyukcekmece: Conv.Proc.; pre-Cl ₂ , ETAP Omerli: Conv.Proc; pre-O ₃ .	(Uyak et al. 2007)
$TTHM = 10^{-1.375} (t)^{0.258} (D/DOC)^{0.194} (pH)^{1.695} (T)^{0.507} (Br^-)^{0.218}$	Cloración agua del rio Dongjiang (recurso agua Hong Kong sistema de distribución)	(Hong et al. 2007)
$TTHM^2 = -471.11 + 0.48(t)^2 + 1856.07(Br^-)^2 + 404.38(D)^2$		(Semerjian et al. 2009)
$TTHM = -51.408 + 8.449 (COD) + 13.529(Cl_2) + 2.997(pH) + 0.803(T) + 0.504(t) + 0.141(d-4.447)(T-15.03)$	Sistema de abastecimiento de Ontario.	(Chowdhury et al. 2010)
$TTHM = e^{3.875} (TOC_{Ef} UV_{Ef})^{0.328} (Br+1)^{3.334} (Cl_2)^{0.151} t^{0.314}$	ETAP Mills. Ajuste pH,preO ₃ ,CFS,SF,D. Desinfección: Cl ₂ NH ₃	(Lu et al. 2011)
$TTHM = 1.58 (UV_{254} TOC)^{0.38} (Cl_2)^{1.14} (t)^{0.6} T^{0.5} (ph-2.6)^{0.96} Br^{0.6}$	ETAP Siouf Alejandría. Proceso convencional.	(Abdullah and Hussona 2013)
$TTHM = 0.0072 pH^{2.6} T^{0.396} t^{0.475} TOC^{1.397}$	New York. Estación de Filtracion , DepSalud USEPA Estado the New York	(Mukundan and Van Dreason 2014)
$TTHM = 33.436(pH)^{0.062} (T)^{0.069} (RCl_2)^{-0.048} (t/60)^{0.018} (TOC)^{0.079} (UV_{254})^{0.045}$	ETAP Maithon, Dhanbad, Raniganj, Barrackpore y Ranchi. Conv.Proc;pre-Cl ₂	(Kumari and Gupta 2015)
$TTHM = 4,527(t*60)^{0.127} (Cl_2)^{0.595} (TOC)^{0.596} (Br/1000)^{0.103} (pH)^{0.66}$	Zai water treatment plant supplies water to west Amman,	(Semerjian et al. 2009)
$TTHM = 10^{-6.777} (TOC)^{1.171} (pH)^{4.469} (Cl_2)^{1.765}$	ETAP Tampin: Conv.Proc.; CFS SF Des	(Abdullah et al. 2003)

8. DBPs EN AGUAS DE ABASTECIMIENTO

8.1 THMs regulados y I-THMs

Dado su carácter de DBP regulado, el control analítico de los THMs se realiza en España a través de los Gestores de Abastecimiento, con la frecuencia analítica establecida en el RD 140/2003; desde el año 2003 los resultados son cargados en la base de datos SINAC (Sistema de Información Nacional de Aguas de Consumo) del Ministerio de Sanidad. En la Fig. I.19 se muestran los niveles y evolución de THMs en el agua de las redes de abastecimiento de los municipios españoles en el periodo 2003 a 2014. La tabla I.6 muestra un resumen de contenidos de I-THMs encontrados en diferentes abastecimientos, según trabajos publicados.

año	Nº de muestras	THMs				TCM		TBM		DBCM		BDCM	
		VCM	Max	% Conformidad		VCM	Max	VCM	Max	VCM	Max	VCM	Max
		µg/L	µg/L	150 µg/L	100 µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
2003	1079	45,8	626,5	95,3	85,0								
2004	4298	46,5	255,1	99,4	87,5								
2005	7015	44,3	821,0	99,3	88,9								
2006	10987	43,9	289,0	99,5	89,9								
2007	13358	43,9	466,0	99,5	89,9								
2008	14442	36,9	450,3	99,7	93,6	14,3	342,4	5,0	127,6	7,5	136,5	7,4	202,3
2009	16434	31,0	247,3	99,9	99,2	11,9	206,5	5,4	102,7	6,8	81,4	6,1	70,6
2010	17817	29,3	916,8	99,9	99,5	13,9	954,2	4,3	87,2	5,6	69,2	5,9	57,5
2011	19020	27,7	430,7	99,9	99,9	13,4	278,0	3,6	108,0	4,9	86,8	5,8	68,0
2012	20235	27,1	376,5	99,9	99,3	12,0	230,0	3,4	108,0	4,9	88,0	5,6	75,0
2013	19003	28,8	439,0	99,8	99,2	14,2	673,1	3,1	140,0	4,6	80,0	6,3	69,1
2014	19470	27,8	1721,0	99,9	99,0	14,3	193,0	3,1	110,0	4,9	17,7	6,6	117,0

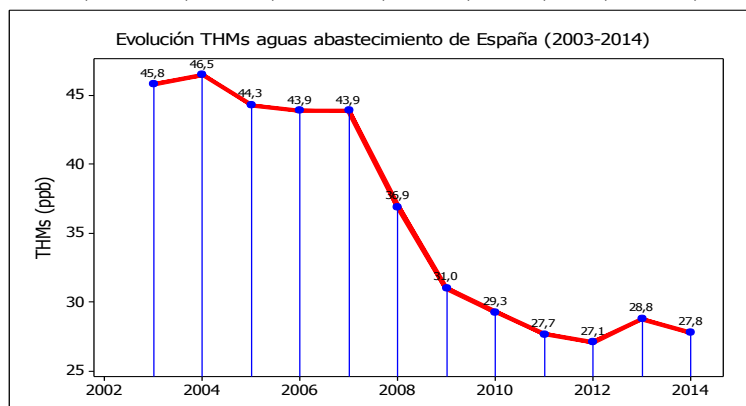


Fig.I.19. Evolución de THMs en aguas de abastecimiento de ciudades españolas (2003-2014).
fuente: Documentos SINAC.

Tabla I.5. Formación de HNMs, HANs, HKs en aguas de consumo

Proceso. Aplicación	Extracción	Cuantificación	Especies	LD (ng/L)	RSD (%)	Observaciones	Ref.
Pre-Oxid. ClO ₂ + desinf: Cl ₂	HS estático	GC-MS; Columna HP-5MS	16 DBPs volátiles			ClO ₂ /Cl ₂ : DBNM: 1.5-1.7, DCAN:0.4-2.1, BCAN:0.2-6.3, DBAN:0.7-1.6	(Montesinos et al., 2013)
	250 µL MTBE + sulfato sódico anhidro 20 min 80 °C.	(30mx0,25mmx0,25µm) Split 1:20 ratio, He: 1ml/min. Inyector 170°C, Transf. 200°C, fuente 200°C, quadrup.: 150°C.	Trihalometanos (THM) 4	10-20	5.9-6.4	Cl ₂ /NH ₂ Cl: DCNM: 0.9-1.8, DCAN: 3,3-4.3, BCAN:0.6-0.9	
Pre-Cl ₂ + desinf:NH ₂ Cl			Halonitrometanos (HNMs)6	30-140	6.2-7.3		
			Haloacetoneitrilos (.HANs)6	30-200	6.3-7.6	O ₃ /Cl ₂ : DCNM: 1.2-1.5, TCNM: 3.5-3.8, DCAN: 1.A1-1.6, BCAN: 0.2-0.5.	
Pre-O ₃ + desinf: Cl ₂		Rampa:40°C, 5min, 5°C/min a 80°C -2 min, 40°C/min a 180°C, 3min				Agua tratada con Cl ₂ /NH ₂ Cl incrementa HNMs y HANs. Ozonización contribuye a HNMs. pH, conductividad nitritos, nitratos y cloro no afecta significativamente a la formación de DBPs. Oxidabilidad al permanganato y bromuros puede tener correlación con los analitos	
CF,SF, Ozon,D.	HS-SPME PDMS/CAR/DVB, 30min, 40°C,700rpm	GC/MS ; Columna DB5MS (30mx0,25mmx0,25µm) Splitless. Flujo 1ml/min, 1:20 ratio, He: 1ml/min. Línea transf. 225°C, fuente: 230°C, quadrup.: 150°C. Rampa 0°C ,1min, 30°C/min a 90°C, 20°C/min a 110°C, 2min, 40°C/min hasta 210°C - 3min.	Análisis simultáneo de 19 DBPs: Iodoalometanos (I-THM)6	2-70		TW/MW: DCAN, TCAN CDIM:0.23/0.04 BCNM: 0.18/0.22; DBNM: 0.06/0.05; TCNM: 0.1/0.1 DCIM: 0.94/2.67; BCIM: 0.47/1.22	(Luo, Chen, et al., 2014)
(MW): CF,SF,D.			Haloacetoneitrilos (HAN)7	6-50		Los valores mas elevados de DCAN, TCAN, CDIM se obtuvieron con ozonization	
			Halonitrometanos (HNMs)6	1-50			

Proceso. Aplicación	Extracción	Cuantificación	Especies	LD (ng/L)	RSD (%)	Observaciones	Ref
Tap water	MLLE adaptado de EPA Method 551.1	PTV-GC-MS. 50µL (vent time: 0.01min); flujo 10mL/min.	14 DBPs:			Concentración de 1,1-dicloroacetona en agua de piscina fué 25 superior al agua del grifo.	(Serrano et al., 2014)
Piscina	12 ml muestra, pH 1.5, 200µL de MTBE y 4g of Na ₂ SO ₄ en vial, tapar y agitar 1 min, reposo 2 min. 70µL MTBE transferido a 0.1ml a vial cónico 2 mL. con 10mg sulf.sodico secar extracto; Inyectar 50µL PTV-GC-MS.	Column: HP-5MS (30mx0,25mmx0,25µm) 40°C 3min, 10°C/min - 100°C, 120°C/min hasta 150°C- 2 min, 120°C/min hasta 250°C ; Carrier:He, 1mL/min, 70eV, línea de transf. y temperature de fuente: 250°C	Halocetonas (HKs) 14	6-60 1,1,3-TB-3-CA: 120	6	Agua grifo CA:n.d., 1,1-DCA: <0.03-0.61 µg/L Piscina: CA:1.2-4µg/L 1,1-DCA: 2.3-10µg/L 1,1,1-TCA 3.4-14µg/L 1,3-DCA: 7.5-7.6mg/L 1,1,3,3,-TCA: 0.13-2.7µg/L 1,1,1,3-TCA:0.3-1.3µg/L	
Agua bruta y agua tratada en ETAP este y nordeste de Australia y zona metropolitana	Método adaptado LE GC MS de USEPA M.551.1. 6 HNMs y 5 HAAs	50 mL muestra + 20 g sulf. sódico, pH4. Extracción 5ml de MTBE agitación 4 min y reposo 2min separación. 45 mL de extracto de MTBE concentrado hasta 0,2ml y transferido a vial con 2 mL SI y analizar	BCNM DCNM BDCNM DBCNM TBNM TCNM	90 200 1000 2000 6000 80	89 100 45 27 13 53	Solo DCNM se midió en concentración cuantificable (0.29-0.07 mg/L) Los HNM son inestables, sensibles a la degradación El cloruro de amonio era el más adecuado para conservar tanto los HNMs como los HAAs.	(Liew et al., 2012)

Tabla I.6. Formación de I-THMs en aguas de abastecimiento

Proc. de tratamiento/localización	I-THMs	Observaciones	Ref
ETAP: Cloraminación Kalgoorlie Goldfields Agua para agricultura y abastecimiento del Este de Australia.	5 µg/L CHI ₃ En agua clorada solo se encontró CHBr ₂ I y CHClBrI, no se encontró CHI ₃ .	5 µg/L CHI ₃ comienza umbral de olor. Agua bruta: Sales totales. sobre 450 mg/L. Bromuros: 0,7 mg/L Ioduros 50 µg/L. Umbral de olor del iodoformo depende de orden de adición de cloro y amonio	(Hansson et al., 1987)
ETAP: Cloraminación 21 ETAPs, 23 ciudades de Estados Unidos y Canadá.	Máximo nivel 10.2 µg/L de CHBrClI y 7.9 µg/L de CHCl ₂ I. Solo dos I-THM se encontraron. Nivel medio de < 0.062 a 5.4 µg/L de CHBrClI y <0.062 a 5.7 µg/L de CHCl ₂ I.	Elevados I-THM en plantas de cloraminación con cortos tiempos de retención (<1min), y menores en planas con largos tiempos de contacto con cloro (>45min). Formación de I-THM en las seis plantas en las que el agua bruta contenía ioduros (0.13 µg/L ⁻¹)	(Richardson et al., 2008)
Cloraminación Escala de laboratorio.	Dosis de cloro 0.5 mg/L 8 nM de CHI ₃ y 54 nM de mezcla de I-THM; Dosis de cloro 1 mg/L: 1 nM CHI ₃ incrementó I-THM hasta 110 nM.	La cloración produce iodato y iodo-THMs; incrementos de dosis de cloro baja nivel e iodoformo e incrementa el nivel de la mezcla de I-THM y iodato. Solo se formó iodato con la ozonización, no CHI ₃ .	(Bichsel et al., 2000)
ETAP: Pre-cloración con ClONa, CFS, Filtración arena, Ozonización, GAC y desinfección con ClONa ETAP Sant Joan Despi Barcelona	ETAP: Filtro de arena + precloración: CHCl ₂ I: 0.2 µg/L, CHBrClI: 0.6 µg/L, CHBr ₂ I: 0.2 µg/L, CHCl ₂ I: 0.1 µg/L. Ozonización: CHBrClI: 0.2 µg/L, CHBr ₂ I: 0.1 µg/L. Sistema de distribución: I-THM <LD.	Aparición de I-THM en grifo del consumidor si el tiempo de residencia en el sistema de distribución es superior al tiempo de degradación. Niveles de I-THM sobre 1.0 µg/L puede estar asociado con olores en el agua. Br ⁻ : 700 µg/L, I ⁻ : 3 µg/L	(Cancho et al., 2000)
Pre-oxidación con KMnO ₄ , ClO ₂ , H ₂ O ₂ y NH ₂ Cl Escala de laboratorio	3 mg/L KMnO ₄ formó 11 µg/L de I-THM; 1 mg/L de ClO ₂ formó 3 µg/L de I-THM; 5 mg/L de H ₂ O ₂ formó 1.5 µg/L de I-THM 3.3 mg/L ⁻¹ NH ₂ Cl formó 49 µg/L I-THM.	Preoxidación con KMnO ₄ incrementa la formación de I-THM por incremento de CHI ₃ y I-THM bromado. Preoxidación con ClO ₂ redujo I-THM por reducción con CHI ₃ . Preoxidación con H ₂ O ₂ no tuvo efectos sobre los I-THM. Formación de I-THM a partir de NH ₂ Cl fué elevado.	(Jones et al., 2012)
ETAP: Pre-cloración, ClO ₂ , cloro, cloraminación. Israel Mar Galilea	Nivel trazas de CHBr ₂ I y CHCl ₂ I fueron detectados tras la precloración del agua de origen.	Iodo-THMs se formaron principalmente con tratamientos de dióxido de cloro-cloramina o dióxido de cloro-cloro (Br ⁻ : 2 mg/L, I ⁻ : 18 µg/L)	(Richardson et al., 2003)

Procesos tratamiento/localización	I-THMs	Observaciones	Ref
-Precloración, CFS, SF, Chloraminación. -Ozono, CFS, SF, GAC, Cloram - Ozone, CFS, SF, CAG, UV, Cloraminación Rio Yangtze River y Rio Huangpu	Rio Yangtze: 0.01-0.4 µg/L CHI ₃ Rio Huangpu 0.23-1.25 µg/L CHI ₃	No se consiguió reducción significativa de I-DBPs con ozonización utilizando cloraminas como desinfectante. pH bajo, incremento del nivel de ioduro, NH ₃ -N y NOM en agua bruta, incrementa la formación de IAA y CHI ₃ . Buena correlación de Cl ⁻ Br ⁻ y moderada de I ⁻ con la formación de CHI ₃	(Wei et al., 2013)
Pre-cloraminación, CFS, SF, + ozonación. Tres aguas superfic. una salida de ETAP y una procedencia subterránea	CHCl ₂ I decreció de 200 to 45 ng/L en el agua decantada. CHBrClI desde 125 a 30 ngL ⁻¹ con 5 mg/L ozono. CHBr ₂ I aumentó desde 65 to 165 ng/L para una dosis de ozono de 3 mg/L	I-THM fueron peor oxidados por ozono y rápidamente oxidados por radicales °OH. El proceso de ozonización seguido por GAC demostró una buena eficiencia para eliminar I-THMs	(Allard et al., 2013)
B1. Filtración. B2. Membranas + Ozonación. LR: Ozonación + Coag. +GAC. L2: Coag.+Direct. Filtr. UR= Coagul+Flocul. BR: Coagul. + GAC. 11 aguas tratadas de Inglaterra y Gales: Rio Borehole Lake, Lowland y embalse.	B1: 0.25 µg/L CHBrClI; B2: 0.08 µg/L CHCl ₂ I, L2: 0.2 µg/L CHCl ₂ I, LR: 0.1 µg/L CHCl ₂ I, UR: 0.27 µg/L CHCl ₂ I, BR: 0.73 µg/L CHCl ₂ I.	Los niveles de CHCl ₂ I y CHBrClI después de monoclорaminación fueron < LD, en muestras de agua (B1, B2, L2 and BR) obteniendo elevadas concentraciones of CHCl ₂ I, CHBrClI después de exposición a cloro. Lo contrario se observa en LR, UR y BR.	(Bougeard et al., 2010)
Agua bruta filtrada por filtro de 0,45 µm con membrana acetato de celulosa. Oxidantes: clorino, ClO ₂ y KMnO ₄ . Escala de laboratorio Agua natural ETAP Minhang (Shanghai, China).	Agua bruta con alta concentración de ioduro (500 µg/L). DOC: 3.92 mg/L Br ⁻ : 17.1 µg/L	CHCl ₃ fué principal especie formada durante oxidación con cloro. También se produjo los cinco I-THMs con ClO ₂ y KMnO ₄ . Incrementos de oxidante incrementa la formación de I-THM. Para KMnO ₄ la mayor formación de I-THM fué a pH 7.5 Al incrementar ioduros, también lo hace I-THMs. Ioduros contribuye mas que bromuros a formación de I-THM. In ETAP, la formación de I-THMs decreció después de 10 horas.	(Zhang et al., 2015)

REFERENCIAS

- 98/83/EC, D., 1998. Council Directive 03 November on the Quality of Water Intended for Human Consumption.
- Abokifa, A.A., Yang, Y.J., Lo, C.S. and Biswas, P., 2016. Investigating the role of biofilms in trihalomethane formation in water distribution systems with a multicomponent model. *Water Research* 104, 208-219.
- Adin, A., Katzhendler, J., Alkaslassy, D. and Rav-Acha, C., 1991. Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: A kinetic model. *Water Research* 25 (7), 797-805.
- Akbarzadeh, S., Kafeei, R., Hashemi, S. and Ramavandi, B., 2016. Data on the relationship between bromide content and the formation potential of THMs, HAAs, and HANs upon chlorination and monochloramination of Karoon River water, Iran. *Data in Brief* 8, 415-419.
- Allard, S., Charrois, J.W.A., Joll, C.A. and Heitz, A., 2012. Simultaneous analysis of 10 trihalomethanes at nanogram per liter levels in water using solid-phase microextraction and gas chromatography mass-spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1238, 15-21.
- Allard, S., Nottle, C.E., Chan, A., Joll, C. and von Gunten, U., 2013. Ozonation of iodide-containing waters: Selective oxidation of iodide to iodate with simultaneous minimization of bromate and I-THMs. *Water Research* 47 (6), 1953-1960.
- Allonier, A.-S., Khalanski, M., Bermond, A. and Camel, V., 2000. Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography. *Talanta* 51 (3), 467-477.
- Amirsardari, Y., Yu, Q. and Williams, P., 2001. Effect of ozonation and UV irradiation with direct filtration on disinfection and disinfection by-product precursors in drinking water treatment. *Environmental Technology* 22 (9), 1015-1023.
- Amy, G., Chadik, P. and Chowdhury, Z., 1987. Developing models for predicting trihalomethanes formation potential and kinetics. *Journal / American Water Works Association* 79 (7), 89-97.

- Amy, G., Siddiqui, M., Ozekin, K., Zhu, H. and Wang, C., 1998. Empirically based models for predicting chlorination and ozonation by-products: Trihalomethanes, Haloacetic Acids, Chloral Hydrat, and Bromate US-EPA Raport number CX 819579.
- Amy, G.L., Kuo, C.J. and Sierka, R.A., 1987. Ozonation of Humic Substances: Effects on Molecular Weight Distributions of Organic Carbon and Trihalomethane Formation Potential. *Ozone: Science & Engineering* 10 (1), 39-54.
- Amy, G.L., Tan, L. and Davis, M.K., 1991. The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation. *Water Research* 25 (2), 191-202.
- Antoniou, C.V., Koukouraki, E.E. and Diamadopoulos, E., 2006. Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1132 (1-2), 310-314.
- Armesto, X.L., Canle L, M., Fernández, M.I., García, M.V. and Santaballa, J.A., 2000. First Steps in the Oxidation of Sulfur-Containing Amino Acids by Hypohalogenation: Very Fast Generation of Intermediate Sulfenyl Halides and Halosulfonium Cations. *Tetrahedron* 56 (8), 1103-1109.
- Arthur, C.L. and Pawliszyn, J., 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry* 62 (19), 2145-2148.
- Ates, N., Kitis, M. and Yetis, U., 2007. Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA-correlations with SUVA and differential UV spectroscopy. *Water Research* 41 (18), 4139-4148.
- Badawy, M.I., Gad-Allah, T.A., Ali, M.E.M. and Yoon, Y., 2012. Minimization of the formation of disinfection by-products. *Chemosphere* 89 (3), 235-240.
- Bahri, M. and Driss, M.R., 2010. Development of solid-phase microextraction for the determination of trihalomethanes in drinking water from Bizerte, Tunisia. *Desalination* 250 (1), 414-417.
- Baribeau, H., Garvey, E., Musser, J. and Briggs, D. 2006a Pilot-scale evaluation of disinfection strategies: Effect on dbp formation, pp. 2030-2047.
- Baribeau, H., Garvey, E., Musser, J. and Briggs, D. 2006b Use of disinfectant combinations to Limit DBP Formation, pp. 1200-1224.

- Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J. and Kroner, R.C., 1974. Occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *Journal / American Water Works Association* 66 (12), 703-706.
- Bello-López, M.Á., Ramos-Payán, M., Ocaña-González, J.A., Fernández-Torres, R. and Callejón-Mochón, M., 2012. Analytical Applications of Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction (HF-LPME): A Review. *Analytical Letters* 45 (8), 804-830.
- Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S. and Escaleira, L.A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76 (5), 965-977.
- Bichsel, Y. and Von Gunten, U., 2000. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters. *Environmental Science and Technology* 34 (13), 2784-2791.
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R. and King, S., 2002. Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange. *Water Research* 36 (20), 5066-5073.
- Bond, T., Goslan, E.H., Parsons, S.A. and Jefferson, B., 2011. Treatment of disinfection by-product precursors. *Environmental Technology* 32 (1), 1-25.
- Bond, T., Huang, J., Graham, N.J.D. and Templeton, M.R., 2014. Examining the interrelationship between DOC, bromide and chlorine dose on DBP formation in drinking water - A case study. *Science of the Total Environment* 470-471, 469-479.
- Bougeard, C.M.M., Goslan, E.H., Jefferson, B. and Parsons, S.A., 2010. Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine. *Water Research* 44 (3), 729-740.
- Bove Jr, G.E., Rogerson, P.A. and Vena, J.E., 2007. Case control study of the geographic variability of exposure to disinfectant byproducts and risk for rectal cancer. *International Journal of Health Geographics* 6.
- Boyce, S.D. and Hornlg, J.F., 1983. Reaction Pathways of Trihalomethane Formation from the Halogenation of Dihydroxyaromatic Model Compounds for Humic Acid. *Environmental Science and Technology* 17 (4), 202-211.
- Boyd, J.M., Hrudey, S.E., Li, X.F. and Richardson, S.D., 2011. Solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography mass

- spectrometry analysis of nitrosamines in treated drinking water and wastewater. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 30 (9), 1410-1421.
- Brown, D., Bridgeman, J. and West, J., 2011. Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 10 (1), 79-99.
- Brown, D., West, J.R., Courtis, B.J. and Bridgeman, J., 2010. Modelling THMs in water treatment and distribution systems. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Water Management* 163 (4), 165-174.
- Brown, M.A. and Emmert, G.L., 2006. On-line monitoring of trihalomethane concentrations in drinking water distribution systems using capillary membrane sampling-gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* 555 (1), 75-83.
- Bui, X.T., Vo, T.P.T., Ngo, H.H., Guo, W.S. and Nguyen, T.T., 2016. Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. *Science of the Total Environment* 563-564, 1050-1067.
- Cancho, B., Ventura, F., Galceran, M., Diaz, A. and Ricart, S., 2000. Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes. *Water Research* 34 (13), 3380-3390.
- Cancho, B., Ventura, F. and Galceran, M.T., 1999. Solid-phase microextraction for the determination of iodinated trihalomethanes in drinking water. *Journal of Chromatography A* 841 (2), 197-206.
- Cantor, K.P., Hoover, R., Hartge, P., Mason, T.J., Silverman, D.T., Altman, R., Austin, D.F., Child, M.A., Key, C.R., Marrett, L.D., Myers, M.H., Narayana, A.S., Levin, L.I., Sullivan, J.W., Swanson, G.M., Thomas, D.B. and West, D.W., 1987. Bladder cancer, drinking water source, and tap water consumption: A case-control study. *Journal of the National Cancer Institute* 79 (6), 1269-1279.
- Cantor, K.P., Hoover, R., Mason, T.J. and McCabe, L.J., 1978. Associations of cancer mortality with halomethanes in drinking water. *Journal of the National Cancer Institute* 61 (4), 979-985.
- Carlson, M. and Hardy, D., 1998. Controlling DBPs with monochloramine. *Journal / American Water Works Association* 90 (2), 95-106.

- Caro, J., Serrano, A. and Gallego, M., 2007. Direct screening and confirmation of priority volatile organic pollutants in drinking water. *Journal of Chromatography A* 1138 (1–2), 244-250.
- Carson, R. 1962 *Silent Spring*. Mifflin, H. (ed), Boston.
- Castello, G., Gerbino, T.C. and Kanitz, S., 1986. Sensitivity and linearity of headspace and liquid—liquid extraction techniques for gas chromatographic analysis of halocarbons in water. *Journal of Chromatography A* 351, 165-175.
- Cela R., L.R.A., Casais, M.C. 2002 *Técnicas de separación en Química analítica*. Síntesis, E. (ed), Madrid.
- Cemeli, E., Wagner, E.D., Anderson, D., Richardson, S.D. and Plewa, M.J., 2006. Modulation of the Cytotoxicity and Genotoxicity of the Drinking Water Disinfection Byproduct Iodoacetic Acid by Suppressors of Oxidative Stress. *Environmental Science & Technology* 40 (6), 1878-1883.
- Clark, R.M., 1998. Chlorine demand and TTHM formation kinetics: A second-order model. *Journal of Environmental Engineering* 124 (1), 16-24.
- Clark, R.M., Lykins, B.W., Block, J.C., Wymer, L.J. and Reasoner, D.J., 1994. Water quality changes in a simulated distribution system. *Aqua* 43 (6), 263-277.
- Clark, R.M., Thurnau, R.C., Sivaganesan, M. and Ringhand, P., 2001. Predicting the formation of chlorinated and brominated by-products. *Journal of Environmental Engineering* 127 (6), 493-500.
- Cohen, H.a. 1990 EPA Method 551. Determination of chlorinated disinfection by-products and chlorinated solvents in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron capture detector . .
- Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W. and Green, S.A., 1999. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research* 33 (10), 2315-2328.
- Croue, J.P. and Reckhow, D.A., 1989. Destruction of chlorination byproducts with sulfite. *Environmental Science & Technology* 23 (11), 1412-1419.
- Culea, M., Cozar, O. and Ristoiu, D., 2006. Methods validation for the determination of trihalomethanes in drinking water. *Journal of Mass Spectrometry* 41 (12), 1594-1597.

- Čulin, J. and Mustač, B., 2015. Environmental risks associated with ballast water management systems that create disinfection by-products (DBPs). *Ocean and Coastal Management* 105, 100-105.
- Chang, C.H. and Urban, P.L., 2016. Fizzy Extraction of Volatile and Semivolatile Compounds into the Gas Phase. *Analytical Chemistry* 88 (17), 8735-8740.
- Charisiadis, P., Andra, S.S., Makris, K.C., Christophi, C.A., Skarlatos, D., Vamvakousis, V., Kargaki, S. and Stephanou, E.G., 2015. Spatial and seasonal variability of tap water disinfection by-products within distribution pipe networks. *Science of The Total Environment* 506–507 (0), 26-35.
- Chen, B. and Westerhoff, P., 2010. Predicting disinfection by-product formation potential in water. *Water Research* 44 (13), 3755-3762.
- Chen, T.-C. and Her, G.-R., 2001. On-line monitoring of trihalomethanes in drinking water using continuous-flow purge and cryofocusing gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 927 (1–2), 229-235.
- Cheng, W.P. and Chi, F.H., 2003. Influence of eutrophication on the coagulation efficiency in reservoir water. *Chemosphere* 53 (7), 773-778.
- Chin, A. and Bérubé, P.R., 2005. Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. *Water Research* 39 (10), 2136-2144.
- Cho, D.H., Kong, S.H. and Oh, S.G., 2003. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. *Water Research* 37 (2), 402-408.
- Chowdhury, S. and Champagne, P., 2008. An investigation on parameters for modeling THMs formation. *Global Nest Journal* 10 (1), 80-91.
- Chowdhury, S., Champagne, P. and James McLellan, P., 2010. Investigating effects of bromide ions on trihalomethanes and developing model for predicting bromodichloromethane in drinking water. *Water Research* 44 (7), 2349-2359.
- Chowdhury, S., Champagne, P. and McLellan, P.J., 2009. Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review. *Science of the Total Environment* 407 (14), 4189-4206.

- Chowdhury, S., Champagne, P. and McLellan, P.J., 2010. Factorial Analysis of Trihalomethanes Formation in Drinking Water. *Water Environment Research* 82 (6), 556-566.
- Chu, W., Li, D., Gao, N., Templeton, M.R., Tan, C. and Gao, Y., 2015. The control of emerging haloacetamide DBP precursors with UV/persulfate treatment. *Water Research* 72, 340-348.
- D70/2009 de 31 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento de Vigilancia Sanitaria y Calidad del Agua de Consumo Humano de Andalucía. Andalucía., C.d.S.J.d. (ed), BOJA num 73 de 17/04/2009.
- Deborde, M. and von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research* 42 (1-2), 13-51.
- Deng, L., Huang, C.-H. and Wang, Y.-L., 2014. Effects of Combined UV and Chlorine Treatment on the Formation of Trichloronitromethane from Amine Precursors. *Environmental Science & Technology* 48 (5), 2697-2705.
- Di Cristo, C., Leopardi, A. and De Marinis, G., 2015. Assessing measurement uncertainty on trihalomethanes prediction through kinetic models in water supply systems. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 64 (5), 516-528.
- Dickenson, E.R.V., Summers, R.S., Croué, J.P. and Gallard, H., 2008. Haloacetic acid and trihalomethane formation from the chlorination and bromination of aliphatic β -Dicarbonyl acid model compounds. *Environmental Science and Technology* 42 (9), 3226-3233.
- Diehl, A.C., Speitel Jr, G.E., Symons, J.M., Krasner, S.W., Hwang, C.J. and Barrett, S.E., 2000. DBP formation during chloramination. *Journal / American Water Works Association* 92 (6), 76-90.
- Ding, G. and Zhang, X., 2009. A picture of polar iodinated disinfection byproducts in drinking water by (UPLC/ESI-tqMS). *Environmental Science and Technology* 43 (24), 9287-9293.
- Ding, G., Zhang, X., Yang, M. and Pan, Y., 2013. Formation of new brominated disinfection byproducts during chlorination of saline sewage effluents. *Water Research* 47 (8), 2710-2718.
- Dodd, M.C., Vu, N.D., Ammann, A., Le, V.C., Kissner, R., Pham, H.V., Cao, T.H., Berg, M. and von Gunten, U., 2006. Kinetics and Mechanistic Aspects of As(III) Oxidation by Aqueous Chlorine, Chloramines, and

Ozone: Relevance to Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology* 40 (10), 3285-3292.

- Doederer, K., Gernjak, W., Weinberg, H.S. and Farré, M.J., 2014. Factors affecting the formation of disinfection by-products during chlorination and chloramination of secondary effluent for the production of high quality recycled water. *Water Research* 48, 218-228.
- Edzwald, J.K. and Tobiason, J.E. 1999 Enhanced coagulation: US requirements and a broader view, pp. 63-70.
- El-Dib, M.A. and Ali, R.K., 1995. THMs formation during chlorination of raw Nile River water. *Water Research* 29 (1), 375-378.
- El-Shafy, M.A. and Grünwald, A., 2000. THM formation in water supply in South Bohemia, Czech republic. *Water Research* 34 (13), 3453-3459.
- El-Shahat, M.F., Abdel-Halim, S.H. and Hassan, G.A., 1998. Evaluation of trihalomethanes in water treatment plants outputs in Cairo, Egypt during 1991 to 1993. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 60 (3), 502-506.
- Elshorbagy, W.A., 2000. Kinetics of THM species in finished drinking water. *Journal of Water Resources Planning and Management* 126 (1), 21-28.
- Engerholm, B.A. and Amy, G.L., 1983. A predictive model for chloroform formation from humic acid. *Journal / American Water Works Association* 75 (8), 418-423.
- Fang, J., Ma, J., Yang, X. and Shang, C., 2010. Formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products from the chlorination of *Microcystis aeruginosa*. *Water Research* 44 (6), 1934-1940.
- Fang, J., Yang, X., Ma, J., Shang, C. and Zhao, Q., 2010. Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination. *Water Research* 44 (20), 5897-5906.
- Farré, M., Kantiani, L., Petrovic, M., Pérez, S. and Barceló, D., 2012. Achievements and future trends in the analysis of emerging organic contaminants in environmental samples by mass spectrometry and bioanalytical techniques. *Journal of Chromatography A* 1259, 86-99.
- Fisher, D., Yonkos, L., Ziegler, G., Friedel, E. and Burton, D., 2014. Acute and chronic toxicity of selected disinfection byproducts to *Daphnia magna*, *Cyprinodon variegatus*, and *Isochrysis galbana*. *Water Research* 55, 233-244.

- Fleischacker, S.J. and Randtke, S.J., 1983. FORMATION OF ORGANIC CHLORINE IN PUBLIC WATER SUPPLIES. *Journal / American Water Works Association* 75 (3), 132-138.
- Fokmare, A.K. and Musaddiq, M., 2001. Comparative studies of physico-chemical and bacteriological quality of surface and ground water at akola (Maharashtra). *Pollution Research* 20 (4), 651-655.
- Fooladvand, M., Ramavandi, B., Zandi, K. and Ardestani, M., 2011. Investigation of trihalomethanes formation potential in Karoon River water, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment* 178 (1-4), 63-71.
- Gagnon, G.A., Booth, S.D.J., Peldszus, S., Mutti, D., Smith, F. and Huck, P.M., 1997. Carboxylic acids: Formation and removal in full-scale plants - Carboxylic acids were formed upon ozonation but were not completely removed by biological filtration, which could have implications for bacterial regrowth in distribution systems. *Journal / American Water Works Association* 89 (8), 88-97.
- Gallard, H. and Von Gunten, U., 2002. Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Research* 36 (1), 65-74.
- Gan, X., Karanfil, T., Kaplan Bekaroglu, S.S. and Shan, J., 2013. The control of N-DBP and C-DBP precursors with MIEX®. *Water Research* 47 (3), 1344-1352.
- Ged, E.C., Chadik, P.A. and Boyer, T.H., 2015. Predictive capability of chlorination disinfection byproducts models. *Journal of Environmental Management* 149, 253-262.
- Gilart, N., Borrull, F., Fontanals, N. and Marcé, R.M., 2014. Selective materials for solid-phase extraction in environmental analysis. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 1, e8-e18.
- Gioia, M.L.D., Leggio, A., Pera, A.L., Liguori, A., Napoli, A. and Siciliano, C., 2004. SPE–GC–MS Analysis of Chloroform in Drinking Water. *Chromatographia* 60 (5), 319-322.
- Glaze, W.H., Peyton, G.R. and Lin, S., 1982. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 2. Natural trihalomethane precursors. *Environmental Science and Technology* 16 (8), 454-458.

- Goel, S., Hozalski, R.M. and Bouwer, E.J., 1995. Biodegradation of NOM: Effect of NOM source and ozone dose. *Journal / American Water Works Association* 87 (1), 90-105.
- Golfinopoulos, S.K. and Arhonditsis, G.B., 2002. Multiple regression models: A methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characteristics. *Chemosphere* 47 (9), 1007-1018.
- Golfinopoulos, S.K., Lekkas, T.D. and Nikolaou, A.D., 2001. Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water. *Chemosphere* 45 (3), 275-284.
- Golfinopoulos, S.K. and Nikolaou, A.D., 2005. Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece. *Desalination* 176 (1-3), 13-24.
- Gong, T. and Zhang, X., 2015. Detection, identification and formation of new iodinated disinfection byproducts in chlorinated saline wastewater effluents. *Water Research* 68, 77-86.
- Goslan, E.H., Seigle, C., Purcell, D., Henderson, R., Parsons, S.A., Jefferson, B. and Judd, S.J., 2017. Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation from algal organic matter. *Chemosphere* 170, 1-9.
- Gross 2004 Mass Spectrometry. Springer-Verlag (ed), Heidelberg, Germany.
- Hai, F.I., Tessmer, K., Nguyen, L.N., Kang, J., Price, W.E. and Nghiem, L.D., 2011. Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation. *Journal of Membrane Science* 383 (1-2), 144-151.
- Hansson, R.C., Henderson, M.J., Jack, P. and Taylor, R.D., 1987. Iodoform taste complaints in chloramination. *Water Research* 21 (10), 1265-1271.
- Harris, R., Page, T. 1974 The Implications of Cancer-causing substances in the Mississippi River Waters. Fund, E.D. (ed), Washington, D.C.
- Hebert, A., Forestier, D., Lenes, D., Benanou, D., Jacob, S., Arfi, C., Lambolez, L. and Levi, Y., 2010. Innovative method for prioritizing emerging disinfection by-products (DBPs) in drinking water on the basis of their potential impact on public health. *Water Research* 44 (10), 3147-3165.
- Henderson, R.K., Parsons, S.A. and Jefferson, B., 2010. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Research* 44 (12), 3617-3624.
- Hinshaw, J.V., 2011. Improving GC Performance Systematically. *LC•GC Europe* 24 370.

- Hoigné, J. and Bader, H., 1988. The formation of trichloronitromethane (chloropicrin) and chloroform in a combined ozonation/chlorination treatment of drinking water. *Water Research* 22 (3), 313-319.
- Hong, H., Xiong, Y., Ruan, M., Liao, F., Lin, H. and Liang, Y., 2013. Factors affecting THMs, HAAs and HNMs formation of Jin Lan Reservoir water exposed to chlorine and monochloramine. *Science of The Total Environment* 444, 196-204.
- Hrudey, S.E., 2009. Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me. *Water Research* 43 (8), 2057-2092.
- Hu, J., Song, H., Addison, J.W. and Karanfil, T., 2010. Halonitromethane formation potentials in drinking waters. *Water Research* 44 (1), 105-114.
- Hua, G. and Reckhow, D.A., 2007. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Research* 41 (8), 1667-1678.
- Hua, G., Reckhow, D.A. and Abusallout, I., 2015. Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources. *Chemosphere* 130, 82-89.
- Hua, G.R., D. A., 2008. DBP formation during chlorination and chloramination: Effect of reaction time, pH, dosage, and temperature *Journal of American Water Works Association* 100 (8), 82-95.
- Hua, G.R., D. A., 2012. Evaluation of bromine substitution factors of DBPs during chlorination and chloramination. *Water Research* 46 (13), 4208-4216.
- Huang, J., Graham, N., Templeton, M.R., Zhang, Y., Collins, C. and Nieuwenhuijsen, M. 2008 Evaluation of *Anabaena flos-aquae* as a precursor for trihalomethane and haloacetic acid formation, pp. 653-662.
- Huang, J., Graham, N., Templeton, M.R., Zhang, Y., Collins, C. and Nieuwenhuijsen, M., 2009. A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. *Water Research* 43 (12), 3009-3018.
- Humbert, H., Gallard, H., Sutý, H. and Croué, J.P., 2005. Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water. *Water Research* 39 (9), 1699-1708.
- Hung, H.-W., Lin, T.-F., Chiu, C.-H., Chang, Y.-C. and Hsieh, T.-Y., 2010. Trace Analysis of N-Nitrosamines in Water Using Solid-Phase Microextraction

- Coupled with Gas Chromatograph–Tandem Mass Spectrometry. *Water, Air, & Soil Pollution* 213 (1), 459-469.
- Hutagalung, S.S., Muchlis, I., Sebleku, P., Amri, M.F., Fakhurroja, H. and Turnip, A. 2015 Water purification technology based advanced oxidation processes emerging ozone, pp. 292-295.
- Hwang, B.F., Jaakkola, J.J.K. and Guo, H.R., 2008. Water disinfection by-products and the risk of specific birth defects: A population-based cross-sectional study in Taiwan. *Environmental Health: A Global Access Science Source* 7.
- Ikem, A., 2010. Measurement of volatile organic compounds in bottled and tap waters by purge and trap GC–MS: Are drinking water types different? *Journal of Food Composition and Analysis* 23 (1), 70-77.
- Iriarte, U., Álvarez-Uriarte, J.I., López-Fonseca, R. and González-Velasco, J.R., 2003. Trihalomethane formation in ozonated and chlorinated surface water. *Environmental Chemistry Letters* 1 (1), 57-61.
- Jeannot, M.A. and Cantwell, F.F., 1997. Mass Transfer Characteristics of Solvent Extraction into a Single Drop at the Tip of a Syringe Needle. *Analytical Chemistry* 69 (2), 235-239.
- Jiang, W., Chen, X., Liu, F., You, X. and Xue, J., 2014. Effervescence-assisted dispersive liquid-liquid microextraction using a solid effervescent agent as a novel dispersion technique for the analysis of fungicides in apple juice. *Journal of Separation Science* 37 (21), 3157-3163.
- Johnson, D.W. and Margerum, D.W., 1991. Non-metal redox kinetics: a reexamination of the mechanism of the reaction between hypochlorite and nitrite ions. *Inorganic Chemistry* 30 (25), 4845-4851.
- Joll, C.A., Alessandrino, M.J. and Heitz, A., 2010. Disinfection by-products from halogenation of aqueous solutions of terpenoids. *Water Research* 44 (1), 232-242.
- Jones, D.B., Song, H. and Karanfil, T., 2012. The effects of selected preoxidation strategies on I-THM formation and speciation. *Water Research* 46 (17), 5491-5498.
- Jones, D.R., Peters, J.L., Rushton, L., Sutton, A.J. and Abrams, K.R., 2009. Interspecies extrapolation in environmental exposure standard setting: A Bayesian synthesis approach. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 53 (3), 217-225.

- Karapinar, N., Uyak, V., Soylu, S. and Topal, T., 2014. Seasonal variations of NOM composition and their reactivity in a low humic water. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 33 (3), 962-971.
- King, W.D. and Marrett, L.D., 1996. Case-control study of bladder cancer and chlorination by-products in treated water (Ontario, Canada). *Cancer Causes and Control* 7 (6), 596-604.
- Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A. and Kilduff, J.E., 2002. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation. *Water Research* 36 (15), 3834-3848.
- Kleiser, G. and Frimmel, F.H., 2000. Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs) - Differences between ozone- and OH-radical-induced oxidation. *Science of the Total Environment* 256 (1), 1-9.
- Koivusalo, M.T., Jaakkola, J.J.K. and Vartiainen, T., 1994. Drinking water mutagenicity in past exposure assessment of the studies on drinking water and cancer: Application and evaluation in Finland. *Environmental Research* 64 (1), 90-101.
- Kolkman, A., Martijn, B.J., Vughs, D., Baken, K.A. and van Wezel, A.P., 2015. Tracing Nitrogenous Disinfection Byproducts after Medium Pressure UV Water Treatment by Stable Isotope Labeling and High Resolution Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 49 (7), 4458-4465.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scilimenti, M.J., Onstad, G.D. and Thruston, A.D., 2006. Occurrence of a New Generation of Disinfection Byproducts. *Environmental Science & Technology* 40 (23), 7175-7185.
- Kulkarni, P. and Chellam, S., 2010. Disinfection by-product formation following chlorination of drinking water: Artificial neural network models and changes in speciation with treatment. *Science of The Total Environment* 408 (19), 4202-4210.
- Laaks, J., Jochmann, M.A. and Schmidt, T.C., 2012. Solvent-free microextraction techniques in gas chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402 (2), 565-571.
- Lara-Gonzalo, A., Sánchez-Uría, J.E., Segovia-García, E. and Sanz-Medel, A., 2008. Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC-MS. *Talanta* 74 (5), 1455-1462.

- Lasarte-Aragonés, G., Lucena, R., Cárdenas, S. and Valcárcel, M., 2011. Effervescence-assisted dispersive micro-solid phase extraction. *Journal of Chromatography A* 1218 (51), 9128-9134.
- Lasarte-Aragonés, G., Lucena, R., Cárdenas, S. and Valcárcel, M., 2014. Effervescence assisted dispersive liquid–liquid microextraction with extractant removal by magnetic nanoparticles. *Analytica Chimica Acta* 807, 61-66.
- Lee, J.-M., Kim, J.-H., Chang, Y.-Y. and Chang, Y.-S., 2009. Steel dust catalysis for Fenton-like oxidation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins. *Journal of Hazardous Materials* 163 (1), 222-230.
- Lee, J., Kim, E.-S., Roh, B.-S., Eom, S.-W. and Zoh, K.-D., 2013. Occurrence of disinfection by-products in tap water distribution systems and their associated health risk. *Environmental Monitoring and Assessment* 185 (9), 7675-7691.
- Lee, L.Y., Ng, H.Y., Ong, S.L., Hu, J.Y., Tao, G., Kekre, K., Viswanath, B., Lay, W. and Seah, H., 2009. Ozone-biological activated carbon as a pretreatment process for reverse osmosis brine treatment and recovery. *Water Research* 43 (16), 3948-3955.
- Lee, W., Westerhoff, P. and Croué, J.P., 2007. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane. *Environmental Science and Technology* 41 (15), 5485-5490.
- Leisinger, T. 1981 Microbial degradation of xenobiotics and recalcitrant compounds; Academic Press: London, UK, 1981., Academic Press, UK.
- Li, J., Wang, W., Moe, B., Wang, H. and Li, X.F., 2015. Chemical and toxicological characterization of halobenzoquinones, an emerging class of disinfection byproducts. *Chemical Research in Toxicology* 28 (3), 306-318.
- Li, W.-T., Jin, J., Li, Q., Wu, C.-F., Lu, H., Zhou, Q. and Li, A.-M., 2016. Developing LED UV fluorescence sensors for online monitoring DOM and predicting DBPs formation potential during water treatment. *Water Research* 93, 1-9.
- Li, X. and Zhao, H.-b., 2006. Development of a model for predicting trihalomethanes propagation in water distribution systems. *Chemosphere* 62 (6), 1028-1032.

- Liang, L. and Singer, P.C., 2003. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. *Environmental Science and Technology* 37 (13), 2920-2928.
- Liew, D., Linge, K.L., Joll, C.A., Heitz, A. and Charrois, J.W.A., 2012. Determination of halonitromethanes and haloacetamides: An evaluation of sample preservation and analyte stability in drinking water. *Journal of Chromatography A* 1241, 117-122.
- Liu, B. and Reckhow, D.A., 2015. Disparity in disinfection byproducts concentration between hot and cold tap water. *Water Research* 70 (0), 196-204.
- Liu, H. and Dasgupta, P.K., 1996. Analytical Chemistry in a Drop. Solvent Extraction in a Microdrop. *Analytical Chemistry* 68 (11), 1817-1821.
- Liu, X., Shen, Z., Wang, P., Liu, C., Zhou, Z. and Liu, D., 2014. Effervescence assisted on-site liquid phase microextraction for the determination of five triazine herbicides in water. *Journal of Chromatography A* 1371, 58-64.
- Liu, Y., Duan, J., Li, W., Lai, Q., Saint, C.P. and Mulcahy, D., 2015. Determination of Volatile Disinfection Byproducts in Water by Gas Chromatography–Triple Quadrupole Mass Spectrometry. *Analytical Letters* 48 (1), 188-203.
- Liviak, D., Wagner, E.D., Mitch, W.A., Altonji, M.J. and Plewa, M.J., 2010. Genotoxicity of water concentrates from recreational pools after various disinfection methods. *Environmental Science and Technology* 44 (9), 3527-3532.
- Lu, O., Krasner, S.W. and Liang, S., 2011. Modeling approach to treatability analyses of an existing treatment plant. *Journal - American Water Works Association* 103 (4), 103-117.
- Luo, Q., Chen, X., Wei, Z., Xu, X., Wang, D. and Wang, Z., 2014. Simultaneous and high-throughput analysis of iodo-trihalomethanes, haloacetonitriles, and halonitromethanes in drinking water using solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry: an optimization of sample preparation. *Journal of Chromatography A* 1365, 45-53.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S. and Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* 473-474, 619-641.

- Mao, Y.Q., Wang, X.M., Guo, X.F., Yang, H.W. and Xie, Y.F., 2016. Characterization of haloacetaldehyde and trihalomethane formation potentials during drinking water treatment. *Chemosphere* 159, 378-384.
- Martí, J. 2003 Water treatment/Tratamiento de aguas. STENCO (ed), Barcelona.
- Marx, J., 1974. Drinking water: Another source of carcinogens? *Science* 186 (4166), 809-811.
- Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A. and Sillanpää, M., 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83 (11), 1431-1442.
- Medinskaia, K., Vakh, C., Aseeva, D., Andruch, V., Moskvina, L. and Bulatov, A., 2016. A fully automated effervescence assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on a stepwise injection system. Determination of antipyrine in saliva samples. *Analytica Chimica Acta* 902, 129-134.
- Mercier Shanks, C., Sérodes, J.-B. and Rodriguez, M.J., 2013. Spatio-temporal variability of non-regulated disinfection by-products within a drinking water distribution network. *Water Research* 47 (9), 3231-3243.
- Mitch, W.A., Gerecke, A.C. and Sedlak, D.L., 2003. A N-Nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater. *Water Research* 37 (15), 3733-3741.
- Mitch, W.A.K., S.W.; Westerhoff, P.; Dotson, A. 2009 Occurrence and formation of nitrogenous disinfection by-products, , Denver, CO, US.
- Montesinos, I., Cardador, M.J. and Gallego, M., 2011. Determination of halonitromethanes in treated water. *Journal of Chromatography A* 1218 (18), 2497-2504.
- Montesinos, I. and Gallego, M., 2012a. Headspace gas chromatography–mass spectrometry for rapid determination of halonitromethanes in tap and swimming pool water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402 (7), 2315-2323.
- Montesinos, I. and Gallego, M., 2012b. Solvent-minimized extraction for determining halonitromethanes and trihalomethanes in water. *Journal of Chromatography A* 1248, 1-8.

- Montesinos, I. and Gallego, M., 2013. Speciation of common volatile halogenated disinfection by-products in tap water under different oxidising agents. *Journal of Chromatography A* 1310, 113-120.
- Navalon, S., Alvaro, M. and Garcia, H., 2008. Carbohydrates as trihalomethanes precursors. Influence of pH and the presence of Cl⁻ and Br⁻ on trihalomethane formation potential. *Water Research* 42 (14), 3990-4000.
- Neale, P.A., Antony, A., Bartkow, M.E., Farré, M.J., Heitz, A., Kristiana, I., Tang, J.Y.M. and Escher, B.I., 2012. Bioanalytical Assessment of the Formation of Disinfection Byproducts in a Drinking Water Treatment Plant. *Environmental Science & Technology* 46 (18), 10317-10325.
- Nguyen, M.L., Westerhoff, P., Baker, L., Hu, Q., Esparza-Soto, M. and Sommerfeld, M., 2005. Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon. *Journal of Environmental Engineering* 131 (11), 1574-1582.
- Nieuwenhuijsen, M.J., Toledano, M.B., Bennett, J., Best, N., Hambly, P., de Hoogh, C., Wellesley, D., Boyd, P.A., Abramsky, L., Dattani, N., Fawell, J., Briggs, D., Jarup, L. and Elliott, P., 2008. Chlorination disinfection by-products and risk of congenital anomalies in England and Wales. *Environmental Health Perspectives* 116 (2), 216-222.
- Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D. and Golfinopoulos, S.K., 2004. Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by-products in surface waters. *Chemical Engineering Journal* 100 (1-3), 139-148.
- Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D., Golfinopoulos, S.K. and Kostopoulou, M.N., 2002. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water. *Talanta* 56 (4), 717-726.
- Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D., Kostopoulou, M.N. and Golfinopoulos, S.K., 2001. Investigation of the behaviour of haloketones in water samples. *Chemosphere* 44 (5), 907-912.
- Ocaña-González, J.A., Fernández-Torres, R., Bello-López, M.Á. and Ramos-Payán, M., 2016. New developments in microextraction techniques in bioanalysis. A review. *Analytica Chimica Acta* 905, 8-23.
- Owen D.M., A.G.L., Chowdhry, Z.K. (1993) *Characterization of Natural Organic Matter and Its Relationship to Treatability*, Denver, Colorado.

- Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K.E., 1999. Liquid-Liquid-Liquid Microextraction for Sample Preparation of Biological Fluids Prior to Capillary Electrophoresis. *Analytical Chemistry* 71 (14), 2650-2656.
- Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K.E., 2008. Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction. *Journal of Chromatography A* 1184 (1-2), 132-142.
- Pérez Pavón, J.L., Herrero Martín, S., García Pinto, C. and Moreno Cordero, B., 2008. Determination of trihalomethanes in water samples: A review. *Analytica Chimica Acta* 629 (1-2), 6-23.
- Platikanov, S., Tauler, R., Rodrigues, P.M.S.M., Antunes, M.C.G., Pereira, D. and Esteves da Silva, J.C.G., 2010. Factorial analysis of the trihalomethane formation in the reaction of colloidal, hydrophobic, and transphilic fractions of DOM with free chlorine. *Environmental Science and Pollution Research* 17 (8), 1389-1400.
- Plewa, M.J., Muellner, M.G., Richardson, S.D., Fasano, F., Buettner, K.M., Woo, Y.-T., McKague, A.B. and Wagner, E.D., 2008. Occurrence, Synthesis, and Mammalian Cell Cytotoxicity and Genotoxicity of Haloacetamides: An Emerging Class of Nitrogenous Drinking Water Disinfection Byproducts. *Environmental Science & Technology* 42 (3), 955-961.
- Pomes, M.L., Green, W.R., Thurman, E.M., Orem, W.H. and Lerch, H.E., 1999. DBP formation of aquatic humic substances. *Journal / American Water Works Association* 91 (2-3), 103-115.
- Prütz, W.A., 1998. Reactions of hypochlorous acid with biological substrates are activated catalytically by tertiary amines. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 357 (2), 265-273.
- Qiang, Z. and Adams, C.D., 2004. Determination of Monochloramine Formation Rate Constants with Stopped-Flow Spectrophotometry. *Environmental Science & Technology* 38 (5), 1435-1444.
- Raymond Sierka, A. and Gary Amy, L., 1985. Catalytic Effects of Ultraviolet Light and/or Ultrasound On The Ozone Oxidation of Humic Acid and Trihalomethane Precursors. *Ozone: Science & Engineering* 7 (1), 47-62.
- Reckhow, D.A. and Singer, P.C. 1986 MECHANISMS OF ORGANIC HALIDE FORMATION DURING FULVIC ACID CHLORINATION AND IMPLICATIONS WITH RESPECT TO PREOZONATION, pp. 1229-1257.

- Reckhow, D.A., Singer, P.C. and Malcolm, R.L., 1990. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations. *Environmental Science & Technology* 24 (11), 1655-1664.
- Rezaee, M., Assadi, Y., Milani Hosseini, M.-R., Aghaee, E., Ahmadi, F. and Berijani, S., 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. *Journal of Chromatography A* 1116 (1–2), 1-9.
- Richardson, S.D., 2003. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 22 (10), 666-684.
- Richardson, S.D. 2011 Disinfection by-products: formation and occurrence, *The Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, E. (ed), p. 110, Burlington.
- Richardson, S.D., Fasano, F., Ellington, J.J., Crumley, F.G., Buettner, K.M., Evans, J.J., Blount, B.C., Silva, L.K., Waite, T.J., Luther, G.W., McKague, A.B., Miltner, R.J., Wagner, E.D. and Plewa, M.J., 2008. Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water. *Environmental Science and Technology* 42 (22), 8330-8338.
- Richardson SD, F.F., Ellington JJ, Crumley FG, Buettner KM, et al. , 2008. Occurrence and Mammalian Cell Toxicity of Iodinated Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Environ Sci Technol* 42, 8330–8338.
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R. and DeMarini, D.M., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research* 636 (1-3), 178-242.
- Richardson, S.D. and Ternes, T.A., 2014. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry* 86 (6), 2813-2848.
- Richardson, S.D., Thruston Jr, A.D., Rav-Acha, C., Groisman, L., Popilevsky, I., Juraev, O., Glezer, V., McKague, A.B., Plewa, M.J. and Wagner, E.D., 2003. Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide. *Environmental Science and Technology* 37 (17), 3782-3793.

- Robinson, M., Bull, R.J., Olson, G.R. and Stober, J. Carcinogenic activity associated with halogenated acetones and acroleins in the mouse skin assay. *Cancer Letters* 48 (3), 197-203.
- Rodriguez, M.J. and Sérodes, J.-B., 2001. Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems. *Water Research* 35 (6), 1572-1586.
- Rook, J.J., 1974. Formation and occurrence of haloforms in drinking water.
- Rook, J.J., 1977. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. *Environmental Science and Technology* 11 (5), 478-482.
- Rosero, M.M., Aguirre, M., Pezo, D., Taborda, G., Dussán, C. and Nerin, C., 2012. Solventless microextraction techniques for determination of trihalomethanes by gas chromatography in drinking water. *Water, Air, and Soil Pollution* 223 (2), 667-678.
- Ruiz-Bevia, F., Fernandez-Torres, M.J. and Blasco-Alemany, M.P., 2009. Purge efficiency in the determination of trihalomethanes in water by purge-and-trap gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* 632 (2), 304-314.
- S.E. Hrudey, J.W.A.C. 2012 Disinfection by-products and human health. publishing, E.I. (ed), Londres.
- San Juan, P.M., Carrillo, J.D. and Tena, M.T., 2007. Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of trihalomethanes from drinking water. *Journal of Chromatography A* 1139 (1), 27-35.
- Sarafraz-Yazdi, A. and Amiri, A., 2010. Liquid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 29 (1), 1-14.
- Scheili, A., Rodriguez, M.J. and Sadiq, R., 2015. Seasonal and spatial variations of source and drinking water quality in small municipal systems of two Canadian regions. *Science of The Total Environment* 508, 514-524.
- Sedlak, D.L. and von Gunten, U., 2011. The Chlorine Dilemma. *Science* 331 (6013), 42-43.
- Sérodes, J.B., Rodriguez, M.J., Li, H. and Bouchard, C., 2003. Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada). *Chemosphere* 51 (4), 253-263.
- Serrano, A. and Gallego, M., 2007. Rapid determination of total trihalomethanes index in drinking water. *Journal of Chromatography A* 1154 (1-2), 26-33.

- Serrano, M., Silva, M. and Gallego, M., 2014. Fast and "green" method for the analytical monitoring of haloketones in treated water. *Journal of Chromatography A* 1358, 232-239.
- Serrano, M., Silva, M. and Gallego, M., 2015. Determination of 14 haloketones in treated water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1407, 208-215.
- Shah, A.D. and Mitch, W.A., 2012. Halonitroalkanes, Halonitriles, Haloamides, and N-Nitrosamines: A Critical Review of Nitrogenous Disinfection Byproduct Formation Pathways. *Environmental Science & Technology* 46 (1), 119-131.
- Sharp, E.L., Jarvis, P., Parsons, S.A. and Jefferson, B., 2006. Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 286 (1-3), 104-111.
- Siddiqui, M.S., Amy, G.L. and Murphy, B.D., 1997. Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Water Research* 31 (12), 3098-3106.
- Simpson, K.L. and Hayes, K.P., 1998. Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective. *Water Research* 32 (5), 1522-1528.
- Singer, P.C. 1999 Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by- products, pp. 25-30.
- Singer, P.C. 2002 Occurrence of haloacetic acids in chlorinated drinking water, pp. 487-492.
- Singer, P.C. and Bilyk, K., 2002. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin. *Water Research* 36 (16), 4009-4022.
- Stevens, A.A., Moore, L.A. and Miltner, R.J., 1989. Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products. *Journal / American Water Works Association* 81 (8), 54-60.
- Summerhayes, R.J., Morgan, G.G., Lincoln, D., Edwards, H.P., Earnest, A., Rahman, M.B., Byleveld, P., Cowie, C.T. and Beard, J.R., 2011. Spatio-temporal variation in trihalomethanes in New South Wales. *Water Research* 45 (17), 5715-5726.
- Sun, A., Chen, W., Lin, T. and Xu, Q., 2010. Application of the Response Surface Method for Optimization of Headspace Liquid Phase

- Microextraction of Trihalomethanes in Drinking Water. *Clean - Soil, Air, Water* 38 (4), 353-360.
- Swift, R.S. (1996) Organic Matter Characterization. *Methods of Soil analysis, part 3. Chemical Methods Book series n°5.SSSA, Madison WI.*
- Teksoy, A., Alkan, U. and Başkaya, H.S., 2008. Influence of the treatment process combinations on the formation of THM species in water. *Separation and Purification Technology* 61 (3), 447-454.
- Thomson, J., Roddick, F. and Drikas, M. 2002 Natural organic matter removal by enhanced photo-oxidation using low pressure mercury vapour lamps, pp. 435-443.
- Thurman, E.M. (1985) *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Netherland.
- Toledano, M.B., Nieuwenhuijsen, M.J., Best, N., Whitaker, H., Hambly, P., de Hoogh, C., Fawell, J., Jarup, L. and Elliott, P., 2005. Relation of trihalomethane concentrations in public water supplies to stillbirth and birth weight in three water regions in England. *Environmental Health Perspectives* 113 (2), 225-232.
- Toor, R. and Mohseni, M., 2007. UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere* 66 (11), 2087-2095.
- Tor, A. and Aydin, M.E., 2006. Application of liquid-phase microextraction to the analysis of trihalomethanes in water. *Analytica Chimica Acta* 575 (1), 138-143.
- Toroz, I. and Uyak, V., 2005. Seasonal variations of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City. *Desalination* 176 (1–3), 127-141.
- Trehy, M.L., Yost, R.A. and Miles, C.J., 1986. Chlorination byproducts of amino acids in natural waters. *Environmental Science & Technology* 20 (11), 1117-1122.
- Trehy, M.L.B., T.I. 1981 Detection, identification, and quantitative analysis of dihaloacetonitriles in chlorinated natural waters, . (Ed, L.H.K. (ed), pp. 941–975, Abb Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- Trussell, A.R. and Umphres, M.D., 1978. OVERVIEW OF THE ANALYSIS OF TRACE ORGANICS IN WATER. *Journal / American Water Works Association* 70 (11), 595-603.

- Turnip, A. and Hutagalung, S.S., 2015. Advanced oxidation processes with O₃-UV-H₂O₂ and reverse osmosis controlled PLC for water purification. *Advanced Science Letters* 21 (12), 3635-3638.
- Urano, K., Wada, H. and Takemasa, T., 1983. Empirical rate equation for trihalomethane formation with chlorination of humic substances in water. *Water Research* 17 (12), 1797-1802.
- USEPA 1974 Draft analytical report New Orleans Water Supply Study (Lower Mississippi river facility, Slidell, Louisiana) U.S.
- USEPA 1998 Method 551.1. Determination of chlorinated disinfection by-products, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatograph with electron capture detection. , Office of Water. Technical Support Center, Cincinnati OH 45268.
- USEPA 2001 National Primary Drinking Water Regulations. Washington D.C.
- USEPA 2002 EPA/600/R-02/68. Occurrence of Disinfection By-Products (DBPs) of health concern In drinking water results of a nationwide DBP occurrence study, Ahtens, GA.
- Uyak, V., Ozdemir, K. and Toroz, I., 2008. Seasonal variations of disinfection by-product precursors profile and their removal through surface water treatment plants. *Science of the Total Environment* 390 (2-3), 417-424.
- Uyak, V., Soyulu, S., Topal, T., Karapinar, N., Ozdemir, K., Ozaydin, S. and Avsar, E., 2014. Spatial and Seasonal Variations of Disinfection Byproducts (DBPs) in Drinking Water Distribution Systems of Istanbul City, Turkey. *Environmental Forensics* 15 (2), 190-205.
- Vakh, C., Pochivalov, A., Andruch, V., Moskvina, L. and Bulatov, A., 2016. A fully automated effervescence-assisted switchable solvent-based liquid phase microextraction procedure: Liquid chromatographic determination of ofloxacin in human urine samples. *Analytica Chimica Acta* 907, 54-59.
- Vasconcelos, J.J., Rossman, L.A., Grayman, W.M., Boulous, P.F. and Clark, R.M., 1997. Kinetics of chlorine decay. *Journal American Water Works Association* 89 (7), 54-65.
- Villanueva, C.M., Cantor, K.P., Grimalt, J.O., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A., Garcia-Closas, R., Serra, C., Carrato, A., Castaño-Vinyals, G., Marcos, R., Rothman, N., Real, F.X., Dosemeci, M. and Kogevinas, M., 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.

- Villanueva, C.M., Cordier, S., Font-Ribera, L., Salas, L.A. and Levallois, P., 2015. Overview of Disinfection By-products and Associated Health Effects. *Current environmental health reports* 2 (1), 107-115.
- Vora-adisak, N. and Varanusupakul, P., 2006. A simple supported liquid hollow fiber membrane microextraction for sample preparation of trihalomethanes in water samples. *Journal of Chromatography A* 1121 (2), 236-241.
- Waller, K., Swan, S.H., Windham, G.C. and Fenster, L., 2001. Influence of exposure assessment methods on risk estimates in an epidemiologic study of total trihalomethane exposure and spontaneous abortion. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 11 (6), 522-531.
- Wang, G.S., Liao, C.H., Chen, H.W. and Yang, H.C., 2006. Characteristics of natural organic matter degradation in water by UV/H₂O₂ treatment. *Environmental Technology* 27 (3), 277-287.
- Wang, N., Xin, H., Zhang, Q., Jiang, Y., Wang, X., Shou, D. and Qin, L., 2017. Carbon nanotube-polymer composite for effervescent pipette tip solid phase microextraction of alkaloids and flavonoids from *Epimedium herba* in biological samples. *Talanta* 162, 10-18.
- Wang, S.-L., Pang, X.-Q., Cao, J., Cao, W., Xu, J.-J., Zhu, Q.-Y., Zhang, Q.-Y. and Peng, L.-Q., 2015. Effervescence and graphitized multi-walled carbon nanotubes assisted microextraction for natural antioxidants by ultra high performance liquid chromatography with electrochemical detection and quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1418, 12-20.
- Warton, B., Heitz, A., Joll, C. and Kagi, R., 2006. A new method for calculation of the chlorine demand of natural and treated waters. *Water Research* 40 (15), 2877-2884.
- Watson, K., Farré, M.J., Birt, J., McGree, J. and Knight, N., 2015. Predictive models for water sources with high susceptibility for bromine-containing disinfection by-product formation: implications for water treatment. *Environmental Science and Pollution Research* 22 (3), 1963-1978.
- Wei, J., Ye, B., Wang, W., Yang, L., Tao, J. and Hang, Z., 2010. Spatial and temporal evaluations of disinfection by-products in drinking water

- distribution systems in Beijing, China. *Science of the Total Environment* 408 (20), 4600-4606.
- Wei, X., Chen, X., Wang, X., Zheng, W., Zhang, D., Tian, D., Jiang, S., Ong, C.N., He, G. and Qu, W., 2013. Occurrence of Regulated and Emerging Iodinated DBPs in the Shanghai Drinking Water. *PLOS ONE* 8 (3), e59677.
- Westerhoff, P. and Mash, H., 2002. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: A review. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 51 (8), 415-448.
- Westerhoff, P., Mezyk, S.P., Cooper, W.J. and Minakata, D., 2007. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee river fulvic acid and other dissolved organic matter isolates. *Environmental Science and Technology* 41 (13), 4640-4646.
- White, G.C., 1974. Present and future of chlorine systems for disinfection of potable water and wastewater. 342-359.
- White, G.C. (1999) *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*, New York.
- WHO 1964 Prevention of Cancer. Technical Report Series, World Health Organization, Geneva, Geneva.
- WHO 2011a Guidelines for drinking water quality, Malta.
- WHO, W.H.O., 2011b. Guidelines for Drinking Water Quality, 4nd ed.Recommendations. WHO, Geneva. 1.
- Williams, D.B.G., George, M.J., Meyer, R. and Marjanovic, L., 2011. Bubbles in Solvent Microextraction: The Influence of Intentionally Introduced Bubbles on Extraction Efficiency. *Analytical Chemistry* 83 (17), 6713-6716.
- Wolfe, R.L., Ward, N.R. and Olson, B.H., 1984. Inorganic chloramines as drinking water disinfectants: A review. *Journal / American Water Works Association* 76 (5), 74-88.
- Woo, Y.-T., Lai, D., McLain, J.L., Manibusan, M.K. and Dellarco, V., 2002. Use of Mechanism-Based Structure-Activity Relationships Analysis in Carcinogenic Potential Ranking for Drinking Water Disinfection By-Products. *Environmental Health Perspectives* 110, 75-87.
- Xiao, F., Zhang, X., Zhai, H., Lo, I.M.C., Tipoe, G.L., Yang, M., Pan, Y. and Chen, G., 2012. New Halogenated Disinfection Byproducts in Swimming

- Pool Water and Their Permeability across Skin. *Environmental Science & Technology* 46 (13), 7112-7119.
- Xu, X., Mariano, T.M., Laskin, J.D. and Weisel, C.P., 2002. Percutaneous absorption of trihalomethanes, haloacetic acids, and haloketones. *Toxicology and Applied Pharmacology* 184 (1), 19-26.
- Yang, M., Wu, X., Jia, Y., Xi, X., Yang, X., Lu, R., Zhang, S., Gao, H. and Zhou, W., 2016. Use of magnetic effervescent tablet-assisted ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction to extract fungicides from environmental waters with the aid of experimental design methodology. *Analytica Chimica Acta* 906, 118-127.
- Yang, X., Fan, C., Shang, C. and Zhao, Q., 2010. Nitrogenous disinfection byproducts formation and nitrogen origin exploration during chloramination of nitrogenous organic compounds. *Water Research* 44 (9), 2691-2702.
- Young, M.S. and Uden, P.C., 1994. Byproducts of the Aqueous Chlorination of Purines and Pyrimidines. *Environmental Science & Technology* 28 (9), 1755-1758.
- Zhang, T.-Y., Xu, B., Hu, C.-Y., Lin, Y.-L., Lin, L., Ye, T. and Tian, F.-X., 2015. A comparison of iodinated trihalomethane formation from chlorine, chlorine dioxide and potassium permanganate oxidation processes. *Water Research* 68, 394-403.
- Zhang, X., Talley, J.W., Boggess, B., Ding, G. and Birdsell, D., 2008. Fast selective detection of polar brominated disinfection byproducts in drinking water using precursor ion scans. *Environmental Science and Technology* 42 (17), 6598-6603.
- Zhao, R.S.L., W. J. Xu, X. B., 2004. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination. *Talanta* 62 (4), 751-756.
- Zhou, H. and Smith, D.W., 2001. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering* 28 (1), 49-66.
- Zoccolillo, L., Amendola, L., Cafaro, C. and Insogna, S., 2005. Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by purge-and-trap with gas chromatography and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 1077 (2), 181-187.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

En esta Tesis se muestran los trabajos experimentales de desarrollo de nuevos métodos analíticos para la determinación de 24 DBPs en aguas de consumo y su aplicación en diferentes sistemas de distribución. También se muestra la monitorización de concentraciones de trihalometanos en el agua de diferentes sistemas de abastecimiento de la provincia de Huelva y el análisis de factores que influyen en su formación, así como el desarrollo de un modelo empírico para su control durante la potabilización y la distribución del agua. En los trabajos se han empleado herramientas analíticas de laboratorio y herramientas de procesos a escala real, que se exponen en el presente *Capítulo II*.

1. HERRAMIENTAS ANALÍTICAS

1.1 Estándares y reactivos

Los patrones estándares, disolventes y reactivos empleados en el desarrollo y validación de métodos analíticos fueron de la máxima pureza disponible. Los compuestos empleados fueron:

1.1.1 Patrones de trabajo:

Compuesto		Nº CAS	Fórmula	Casa comercial
THMs regulados				
Triclorometano (cloroformo)	TCM	67-66-3	CHCl ₃	Sigma-Aldrich
Bromodiclorometano	BDCM	75-27-4	CHBrCl ₂	Sigma-Aldrich
Dibromoclorometano	DBCM	124-48-1	CHBr ₂ Cl	Sigma-Aldrich
Tribromometano (Bromoformo)	TBM	75-25-2	CHBr ₃	Sigma-Aldrich
I-THMs				
Triiodometano (Iodoformo)	TIM	75-47-8	CHI ₃	Sigma-Aldrich.
Bromodiodometano	BDIM	557-95-9	CHBrI ₂	Cansyn Chem.C.
Bromocloroiodometano	BCIM	34970-00-8	CHBrClI	Cansyn Chem.C.
Clorodiodometano	CDIM	638-73-3	CHClI ₂	Cansyn Chem.C.
Dibromoiodometano	DBIM	593-94-2	CHBr ₂ I	Cansyn Chem.C.
Dicloroiodometano	DCIM	594-04-7	CHCl ₂ I	Cansyn Chem.C.
HNMs				
Bromonitrometano	BNM	563-70-2	BrCH ₂ NO ₂	Sigma-Aldrich.
Tricloronitrometano (Cloropicrin)	TCNM	76-06-2	Cl ₃ CNO ₂	Sigma-Aldrich.
Dibromonitrometano	DBNM	598-91-4	Br ₂ CHNO ₂	Cansyn Chem.C.
Bromocloronitrometano	BCNM	135531-25-8	BrClCHNO ₂	Cansyn Chem.C.
Cloronitrometano	CNM	1794-84-3	ClCH ₂ NO ₂	Cansyn Chem.C.
Dicloronitrometano	DCNM	7119-89-3	Cl ₂ CHNO ₂	Cansyn Chem.C.
HANs				
Cloroacetoniitrilo	CAN	107-14-2	ClCH ₂ CN	Sigma-Aldrich.
Bromoacetoniitrilo	BAN	590-17-0	BrCH ₂ CN	Sigma-Aldrich
Bromocloroacetoniitrilo	BCAN	83463-62-1	BrClCHCN	Sigma-Aldrich
Dibromoacetoniitrilo	DBAN	3252-43-5	Br ₂ CHCN	Sigma-Aldrich
Dicloroacetoniitrilo	BCAN	3018-12-0	Cl ₂ CHCN	Sigma-Aldrich
Tricloroacetoniitrilo	TCAN	545-06-2	Cl ₃ CCN	Sigma-Aldrich

HKs

1,3-Dicloroacetona (1,3-Dicloropropanona)	1,3-DCA	534-07-6	(ClCH ₂) ₂ CO	Sigma-Aldrich
1,1,1-Tricloroacetona	1,1,1-TCA	918-00-3	Cl ₃ CCOCH ₃	Sigma-Aldrich

1.1.2 Patrón interno

Compuesto	Casa comercial
1,2 Dibromopropano	Sigma-Aldrich

1.1.3 Disolventes

Disolvente	Casa comercial
1-octanol	Merck
n-hexano	Sigma-Aldrich
Acetato de etilo	Sigma-Aldrich
Diexil eter	Sigma-Aldrich
Tolueno	Sigma-Aldrich
Metil tert-butil eter (MTBE)	Sigma-Aldrich
Metanol	Sigma-Aldrich
Acetona	Sigma-Aldrich

1.1.4 Ácidos y sales

Acidos/Sales	Casa comercial
Ácido sulfúrico 98%	Fisher Scientific
Sulfato sódico anhidro	Merck
Cloruro sódico	Merck
Acido cítrico	Merck
Bicarbonato sódico	Merck
Tiosulfato sódico	Merck

1.1.5 Membrana de fibra hueca

Membrana de fibra hueca	Casa comercial
Membrana de fibra hueca Accurel Q 3/2 polipropileno, diámetro interior: 600µm, espesor pared: 200µm, tamaño de poro 0,2µm	3m Deutschland GmbH (Wuppertal-Alemania).

1.1.6 Kits analíticos

Kits analíticos	Casa comercial
DPD	Hach
Aquaquant Fe	Merck
Aquaquant Mn	Merck

1.2 Soluciones stock intermedias y de trabajo

Las soluciones stock, intermedias de cada DBPs y el patrón interno (IS: 1,2 dibromopropano) se prepararon por disolución en metanol. Dichas soluciones se almacenaron en ausencia de luz en congelador a -20°C durante un máximo de un mes. Diariamente se prepararon soluciones de trabajo en la

concentración requerida en cada aplicación, en agua ultrapura (18,2MΩ) obtenida con un sistema Milli-Q Gradient de Millipore (Watford, Reino Unido).

1.3 Materia de laboratorio y complementario

- Microjeringas de 10 µL.
- Jeringas de 5 (insulina), 10, 20 mL con puntas 0,5-0,7 mm.
- Puntas de jeringa de 0,7 mm.
- Micropipetas de 20, 100, 200, 1000 µL.
- Material de vidrio de diferente volumen como matraces aforados, vasos de precipitado y botes de vidrio ámbar.
- Viales de vidrio de diferente capacidad entre 2 y 22 mL con cierre roscado y septum silicona/PTFE (Supelco, Madrid).
- Insertos de 0,25 mL
- Barras agitadoras magnéticas.
- Placa calefactora con agitación
- Sonda y controlador de temperatura
- Soporte y pinzas
- Balanza de precisión Sartorius 0001 gr.
- Botes vidrio ámbar (100–250 mL) para toma de muestra de agua.
- Guantes de latex, gafas y material de seguridad.
- Material auxiliar: Tijeras, regla graduada, cronómetro, pinzas punta plana

1.4 Instrumentación analítica

La determinación analítica se realizó mediante cromatografía de gases (GC). La detección y cuantificación de analitos se realizó con detector de captura de electrones (ECD) y detector espectrométrico de masas (MS).

Los equipos empleados fueron:

- a) Cromatógrafo de gases Agilent 6890N GC (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EEUU) equipado con detector de captura de electrones ^{63}Ni (GC-μECD) (Fig. II.1)

Para la separación cromatográfica se empleó una columna DB-5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Agilent Technologies). El cromatógrafo operó con inyección de extracto en modo split, ratio 1:10 (12 mL/min), con gas portador Helio (99,999%) a flujo constante de 1-1,2 mL/min; Las temperaturas de inyección para los DBPs analizados se mantuvieron

entre 170-180 °C. La rampa de temperatura fue en cada caso ensayada y optimizada teniendo en cuenta la separación y definición de picos, tiempos de retención y tiempo final del cromatograma, así como la estabilidad de los compuestos analizados. La temperatura del detector ECD se mantuvo a 280 °C, empleando nitrógeno (99,999%) como gas auxiliar a un flujo de 60 mL/min. La adquisición, evaluación y cálculo de áreas de picos cromatográficos se realizó con el software ChemStation (versión A0903). La cuantificación se realizó por comparación con patrones de referencia, a través de rectas de calibrado (área relativa de pico-concentración).



Fig. II.1 Agilent 6890N GC ECD ⁶³Ni

- b) Para la confirmación de la identificación de los analitos, los extractos se analizaron con cromatógrafo de gases acoplado con detector espectrométrico de masas con trampa de iones ITQ 900 Thermo Fisher Scientific (Thermo Fisher Scientific Spa, Ródano, Milán, Italia) (Fig II.2). Se emplearon columnas capilares DB-5MS y VF-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. La temperatura del inyector se mantuvo a 230 °C y se empleó He como gas portador a 1 mL/min. Se comprobó en el equipo GC MS, la eficiencia de la rampa de temperatura aplicada al GC ECD, en cuanto a separación y resolución. La temperatura de la línea de transferencia se mantuvo a 225 °C; la detección espectrométrica se llevó a cabo por impacto electrónico (EI) con fuente de ionización electrónica a 70 eV. en modo SIM. La identificación de los analitos se hizo por comparación de tiempo de retención con respecto a patrones de referencia y según las características del espectro de masas, sobre la base NIST Mass Spectral Library.



Fig. II.2 Trace GC Ultra con trampa de iones ITQ 900 Thermo Fisher Scientific

- c) Los análisis de THMs que sirvieron de base para el estudio de factores de calidad y operacionales así como para el desarrollo de los modelos predictivos se realizaron mediante HS-SPME GC/MS, empleando un cromatógrafo de gases Varian CP 3800 GC acoplado a espectrómetro detector de masas Varian Saturn 2000 MS (Varian, Sunnyvale, CA, USA) con trampa de iones (Fig II.3) con el método descrito a continuación en 1.5 Métodos analíticos y Tabla II.1



Fig. II.3 GC Varian CP-3800 con espectrómetro de masas Varian Saturn 2000 MS con trampa de iones

1.5 Métodos analíticos. Determinación de trihalometanos

El método HS-SPME GC/MS empleado para la determinación analítica de THMs se basó en otros métodos publicados (Cho et al., 2003; Rosero et al., 2012) con algunas modificaciones.

El tipo de fibra empleada por la extracción SPME fue carboxen/polydimethylsiloxane (CAR PDMS 85 de Sigma-Aldrich). Previamente a la extracción, la fibra se acondicionó en el puerto del inyector del cromatógrafo a 250 °C durante 30 minutos. Para la preparación de la muestra, 2 ml de muestra se transfirió a un vial de 4 ml con una barra magnética de agitación y se añadió 250 µL de solución saturada de sulfato sódico y 2 µL de una solución de 5 mg/L de 1,2-dibromopropano como patrón interno (IS). La muestra se tapó con un tapón roscado y septum de PTFE. Para la extracción, a través del septum se expuso a fibra de extracción al espacio de cabeza de la muestra, manteniendo el conjunto a 40 °C durante 30 min y 250 rpm de agitación. Transcurrido este tiempo, se realizó la desorción introduciendo la fibra en el puerto inyector del cromatógrafo a 270 °C durante 4 minutos. Los detalles resumidos del método se expresan en Tabla II.1

Se validó el método analítico mediante el cálculo de la linealidad, el límite de detección (LD), límite de cuantificación (LQ), la repetibilidad y reproducibilidad. La linealidad se evaluó mediante recta de calibrado del área relativa (área de pico frente a área de pico de IS) de la señal de cada halometano en el cromatógrafo, frente a su concentración, a partir de soluciones de trabajo preparadas de 5 a 100 µg/L de cada halometano. Se obtuvo buena linealidad con R^2 entre 0,990 y 0,999. El límite de detección y cuantificación se calculó con los datos obtenidos en el estudio de linealidad, como la concentración de analito que corresponde a la señal igual a $a+3S_y$ y $a+10S_y/s$ respectivamente, donde a es la ordenada en el origen y S_y/s es la error estándar de la tendencia. Los LDs obtenidos fueron 1,3 0,8 1,1 y 0,9 µg/L; los LQs fueron 4,2 2,5 3,6 y 3,0 µg/L para CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 y CHBr_3 , respectivamente.

La precisión del método se evaluó por cálculo de la repetibilidad y reproducibilidad sobre patrón de 5 µg/L de cada trihalometano en agua ultrapura, expresándose como desviación estándar relativa (RSD%). La repetibilidad se calculó a partir de siete siete muestras analizadas en el mismo día. Los resultados de repetibilidad obtenidos estuvieron en el rango entre 6 y 9% (RSD%). La reproducibilidad se calculó mediante análisis de 12 muestras en tres días diferentes. Los valores de reproducibilidad obtenidos fueron entre 7

y 12% (RSD%). Para evaluar la calidad de la extracción se emplearon soluciones de concentraciones diferentes (THMs de 5, 50, 100, and 150 µg/L) del patrón de referencia. Las recuperaciones a partir de cinco réplicas (% REC, n = 5) fueron 88,9 91,7 99,2 y 108,2 %, respectivamente.

Tabla II.1. Método Análisis THMs. HS-SPME/GC-MS

Técnica	HS-SPME/GC-MS
Equipo	Varian CP-3800 GC acoplado a detector trampa de iones MS Varian Saturn 2000 MS
Muestra	2ml en vial de 4ml (adición de 250 µL de solución saturada de NaCl)
Fibra	Fibra de carboxen/polidimetilsiloxano (CAR/ PDMS 85 µm)
Extracción	Condiciones de fibra: 250 °C por 30 min. Extracción: espacio de cabeza 40 °C-30 min; agitación rápida
Injector / Desorción	Injector: modo split 1.5 min; 220 °C. Desorción: 4 min 270 °C
Columna	DB-5 MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; 5% fenil 95% metil-polisiloxano.
Gas portador	Helio (99,999 %); Flujo: 1 ml/min;
Horno	40 °C-4 min; 10° C/min hasta 120 °C-1,5 min; 25 °C/min hasta 250 °C-5 min.
Detector MS	Modo scan m/z 29-300 a 3,5 scan/sg. Iones: 47, 83, 85 (cloroformo) 83, 85, 129 (Bromodichlorometano) 79, 127, 129 (Dibromoclorometano) 171, 173, 175 (Bromoformo)
Validación	LDs : 1.3, 0.8, 1.1 y 0.9 µg/L para CHCl ₃ , CHCl ₂ Br, CHClBr ₂ y CHBr ₃ LOQs : 4.2, 2.5, 3.6 y 3.0 µg/L para CHCl ₃ , CHCl ₂ Br, CHClBr ₂ y CHBr ₃ Repetibilidad (RSD%): 6 - 9 % Reproducibilidad (RSD%): 7 - 12 % Recuperación (%Rec): 88,9 – 108,2 % (n = 5; THM de 5, 50, 100 y 150 µg/L)

1.6 Otras técnicas analíticas

El cloro residual libre se midió “in situ” con fotómetro HANNA HI-93711 mediante método colorimétrico Standard Method 4500-Cl-G, con reactivo DPD (N,N-dietil-p-fenilen-diamina). La turbidez se midió con turbidímetro HACH 2100P; el análisis de bromuros se realizó por cromatografía iónica mediante equipo Metrohm 861 Advanced compact IC, con supresión química y detector de conductividad. El pH se midió con equipo Metrohm 744 equipado con electrodo específico. La conductividad se midió con conductivímetro CRISON CM35. Antes de la medida de absorbancia UV y de DOC, las muestras se filtraron con membrana de nylon de 0,45 µm. La absorbancia UV₂₅₄ se midió con espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda18 con celda de cuarzo de 5 cm., normalizado a 1 cm. de longitud de celda. El análisis de DOC se realizó mediante analizador TOC-5000 Shimadzu según EPA Standard Method 5310C.

1.7 Técnicas de extracción y preconcentración de analitos

Las concentraciones típicas de los DBPs en aguas de consumo son bajas ($\mu\text{g/L}$) o muy bajas (ng/L), por lo que su análisis requiere una eficiente etapa de preconcentración de analitos, para alcanzar los bajos límites de detección requeridos.

Entre las técnicas de extracción y preconcentración disponibles, se seleccionó la microextracción en fase líquida con membranas de fibras huecas porosas de polipropileno. (HF LPME), principalmente por su elevada capacidad de preconcentración y alta selectividad, propiedades imprescindibles para obtener los bajos límites de detección requeridos para la aplicación de análisis de DBPs en aguas de consumo. También se consideraron otras ventajas como sencillez de uso, bajo coste, sin necesidad de grandes equipamientos auxiliares, ausencia de efecto memoria y las ventajas propias de la miniaturización, sopesando los inconvenientes conocidos, como la reducción de la eficiencia de extracción por formación de una membrana barrera entre la muestra y la fase aceptora, el incremento de tiempo de extracción, la formación de burbujas de aire en la superficie de la fibra que puede afectar a la eficiencia de extracción o el bloqueo de los poros por absorción de sustancias hidrofóbicas a través de la fibra (Sarafray-Yazdi et al., 2010). La técnica de microextracción en fase líquida con fibra hueca se ha empleado en laboratorios de investigación para diferentes aplicaciones analíticas, aunque hasta el momento no ha sido implantada con solidez en laboratorios de control de calidad privados o públicos, probablemente por ser una técnica novedosa y poco robusta para el análisis masivo; hasta la fecha, la técnica de microextracción con fibra hueca no ha sido automatizada suficientemente ni se han comercializado dispositivos específicos que faciliten la extracción evitando la manipulación manual, lo que supone una dificultad para su aplicación.

La microextracción en fase líquida de fibra hueca (HF-LPME) se basa en el uso de fibras huecas porosas de un solo uso de polipropileno llenas con un pequeño volumen de solución de extracción (fase aceptora) y sumergidas o espacio de cabeza, en la muestra. La microextracción puede realizarse en dos fases o tres fases y en diferentes posiciones de extracción. La microextracción de analitos empleados en ésta Tesis se realizaron en dos diferentes configuraciones:

- a) Configuración básica, con fibra hueca dispuesta en U, sumergida en la muestra, en extracción directa. Extracción en dos fases, el lumen o interior de la fibra se llenó con el mismo disolvente orgánico (inmiscible en agua) con el que se impregnó los poros de la fibra.(Fig. II.4)

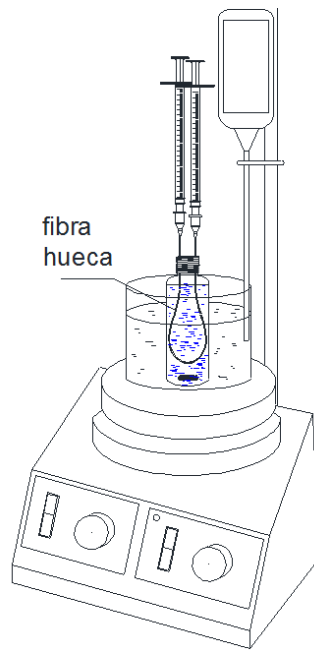


Fig. II.4. HF en U, Inmersión directa

- b) Configuración de fibra hueca dispuesta en espiral (SHF), sobre un dispositivo soporte. Extracción en dos fases, en el espacio de cabeza (HS) (Fig. II.5).



Fig.II.5 HF en espiral (SHF). Espacio de cabeza

La disposición de la fibra en espiral requirió un dispositivo soporte específico. Mediante dicho dispositivo se consiguió facilitar el proceso de extracción, mejorando la repetibilidad y disminuyendo la manipulación manual de la fibra. El dispositivo soporte de extracción fue diseñado especialmente para la aplicación mediante el software Autodesk Autocad Inventor y mediante técnicas de diseño (CAD) y fabricación (CAM) asistida usando el software

CURA para impresión 3D. La pieza fue construida de material termoplástico ácido poliláctico (PLA) blanco, por extrusión empleando una impresora 3D Prusa i3 p3steel (Fig. II.6).

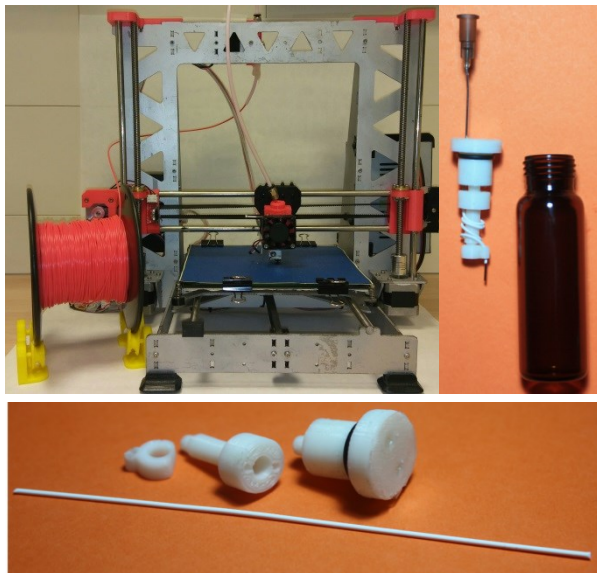


Fig.II.6 Impresora 3D Prusa i3 p3steel, dispositivo soporte y fibra hueca 10 cm.

Para la determinación de THMs se empleó la microextracción en fase sólida (SPME), una técnica simple, sin disolventes y robusta. Para su aplicación se emplea un dispositivo clásico compuesto por un capilar de sílice fundida de 1 cm de longitud y 0,1 mm de diámetro, inerte y estable térmicamente, recubierta con un polímero sorbente y colocado en el interior de un dispositivo de extracción que permite exponer la fibra a la muestra con los analitos. El proceso de SPME consta de dos etapas, una de extracción y otra de desorción/inyección de los analitos. En la etapa de extracción, la fibra se coloca en un vial sellado conteniendo la muestra con los analitos y transcurrido un tiempo concreto, se retrae la fibra y se procede a la siguiente etapa de desorción/inyección. La SPME puede realizarse en inmersión directa o en espacio de cabeza, ésta última recomendada para compuestos volátiles y semivolátiles. El dispositivo empleado se muestra en la figura II.7

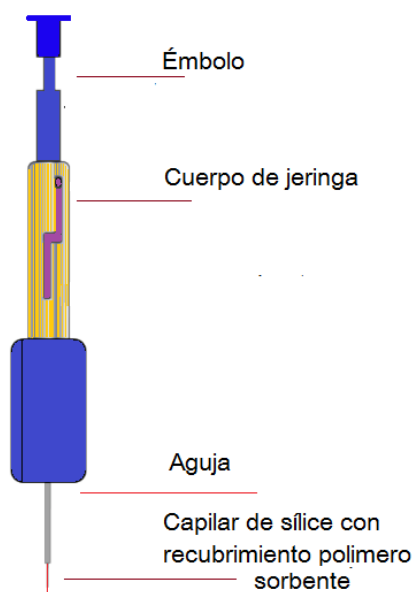


Fig.II.7 Dispositivo extracción SPME

1.7.1 Extracción asistida por efervescencia, con fibra hueca, en espacio de cabeza

En el *Capítulo VI* de esta Tesis se estudió la mejora de la microextracción simultánea de 18 DBPs volátiles, con SHF LPME en espacio de cabeza, mediante burbujas de CO_2 generadas por efervescencia. Las burbujas de gas (CO_2) arrastran los analitos desde la fase líquida a la fase vapor facilitando el equilibrio. Generalmente la efervescencia mejora la eficiencia de extracción, simplifica el análisis, mejora la selectividad y reduce las operaciones mecánicas tales como la agitación, reduciendo el tiempo de análisis (Chang et al., 2016).

Se empleó una mezcla efervescente en polvo, sin comprimir, formada por ácido cítrico como donador de protones y bicarbonato sódico como precursor de CO_2 . Los citados compuestos, en relación molar 1:2 se pesaron individualmente con una balanza de precisión, siendo homogeneizados e introducidos en el vial de extracción seco, previamente a la incorporación de la muestra acuosa.

2. ZONA DE ESTUDIO Y HERRAMIENTAS DE PROCESO

2.1 Zona de estudio

Se estudió la calidad del agua de diez sistemas de abastecimiento de agua potable de la provincia de Huelva (Fig. II.9). La zona seleccionada abastece a una población de 285.000 habitantes (90,2% de la población censada de la provincia, a excepción de la capital) con un volumen diario de

agua consumida de 91.000 m³. Se establecieron puntos de muestreo en las ETAPs y depósitos de los diez sistemas de abastecimiento, estudiándose los contenidos de DBPs en relación a los procesos de tratamiento aplicados.

La zona de estudio es de especial interés por sus características climáticas, morfológicas y por la disponibilidad de plantas de tratamiento versátiles con diferentes configuraciones de procesos, de tipo convencional y avanzado. La acusada variación climática a lo largo del año, influye en la temperatura del agua que oscila entre 5 y 28 °C según la estacionalidad. La elevada temperatura en verano afecta a la eficacia de los tratamientos y favorece la formación de DBPs. En la época estival, los municipios costeros experimentan un significativo incremento de población por la influencia del turismo. La zona seleccionada incluye sistemas de abastecimiento de pequeño tamaño y otros sistemas de abastecimiento con grandes longitudes de tuberías de transporte y distribución, que implica elevados tiempos de residencia del agua, especialmente en los meses de invierno con menor consumo. La combinación de estos efectos confiere un interesante aspecto del estudio: por un lado las elevadas temperaturas de verano y primavera implican aumentos de dosis de desinfectante favoreciendo la formación de DBPs y por otro lado, como efecto contrario, el incremento de la población residente en verano aumenta el consumo de agua reduciendo el tiempo de residencia y disminuyendo la formación de DBPs.

Los diferentes sistemas de abastecimiento estudiados están formados por la correspondiente ETAP y su sistema de distribución que abarca los depósitos de almacenamiento y las redes de abastecimiento (Fig. II.8).



Fig. II.8 Esquema de Sistema de Abastecimiento



Fig. II.9 Zona de estudio y puntos de muestreo

2.2 Planes de muestreo

a) Campaña de muestreo / Base de datos 1. (Periodo: Febrero 2005 a enero 2012; Zona: Sistema de Abastecimiento ETAP Aljaraque, ETAP y sistema de distribución). Se llevó a cabo una campaña de muestreo mensual consecutivo en dieciséis localizaciones del sistema de abastecimiento con dos a cuatro puntos de muestreo seleccionados en cada localización (depósitos y redes municipales). La base de datos obtenida de la campaña de muestreo se empleó para el estudio de la variación estacional y espacial en relación al proceso de tratamiento aplicado (*Capítulo III*) Por cada configuración de tratamiento aplicado en ETAP se tomaron 86 muestras (56 en los depósitos y redes, 14 en agua tratada a la salida de la ETAP y 14 de agua bruta). El número total de muestras tomadas fue de 336 muestras $((56+14+14) \times 4 \text{ procesos} = 336 \text{ muestras})$.

b) Campaña de muestreo / Base de datos 2. (Periodo: Febrero 2005 a enero 2012; Zona: Sistema de Abastecimiento ETAP Aljaraque, ETAP y sistema de distribución). Esta base de datos se empleó para el estudio de factores que afectan a la formación de THMs y el desarrollo de modelos predictivos (*Capítulos III y IV* de ésta Tesis). Se tomaron muestras en puntos seleccionados de tres depósitos y redes de los municipios de San Bartolomé (SB), Tharsis (TH) y Cabezas Rubias (CR) a 34, 55 y 71 kilómetros respectivamente desde la ETAP de Aljaraque. En cada muestreo se tomaron 11 muestras (2 de agua tratada en ETAP, 1 en cada depósito y 2 en cada red de las tres localizaciones). Las muestras fueron tomadas durante seis meses por cada proceso, de ésta forma se tomaron un total de 264 muestras $(6 \times 11 \times 4 = 264)$. Los datos se agruparon atendiendo a la temperatura del agua para un mejor análisis de la variación estacional. El primer grupo, con rango de temperatura alto (HRT) coincidió con los meses de Mayo a Octubre con temperatura del agua entre 19,3 y 28,7 °C. El segundo grupo con rango de temperatura bajo (LRT) correspondió a los meses de Enero, Abril, Noviembre y Diciembre con temperatura del agua entre 9,1 y 19,3 °C.

c) Campaña de muestreo / Base de datos 3: (Periodo: Enero 2011 a mayo de 2015; Zona: sistemas de abastecimiento de ETAP Aljaraque, Lepe, Tinto y Riotinto). Se realizó una campaña de muestreo con muestras mensuales tomadas en puntos seleccionados en cada sistema de abastecimiento: agua bruta influente, agua tratada a la salida de ETAP y dos depósitos seleccionados. De esta forma se tomaron 720 muestras, 180 en cada DS estudiado (45 agua bruta, 45 agua tratada ETAP y 90 en depósitos del sistema de distribución). Esta base de datos se empleó para la validación y aplicación

del modelo predictivo en dos etapas de formación de THMs en ETAPs y sistemas de distribución desarrollado (*Capítulo IV*).

d) Campaña de Muestreo 4: (Periodo: Mayo-Junio 2014, Zona: sistemas de abastecimiento de ETAP Aljaraque, Lepe, Riotinto, Encinasola, Cumbres de San Bartolomé, Jabugo e Hinojales). La campaña de muestreo se realizó con el objetivo de evaluar los contenidos de THMs regulados e iodo-trihalometanos, aplicando el nuevo método desarrollado (*Capítulo V* de ésta Tesis). Las muestras se tomaron en diferentes condiciones de los procesos de tratamiento, agua bruta de origen y sistemas de distribución. Las procedencias y tratamientos fueron de origen superficial desde el embalse del Chanza, tratada en la ETAP de Aljaraque (proceso convencional) y ETAP de Lepe (proceso convencional y proceso de tratamiento avanzado), así como otras pequeñas plantas a pie de pequeños embalses (Jarrama, Encinasola y Cumbres de San Bartolomé) con proceso de tratamiento convencional. También se evaluó la presencia de los 10 THMs en agua de origen subterráneo con tratamiento de desinfección (Jabugo e Hinojales). Las muestras del sistema de distribución de Lepe y Riotinto se tomaron en puntos de muestreo localizados a una distancia de 2 a 45 kilómetros desde la ETAP y tiempo de retención entre 23 y 73 horas.

e) Campaña de muestreo 5: (Periodo Junio y Octubre 2016; Zona: Sistemas de Abastecimiento de ETAP Aljaraque, Lepe, La Palma, Tinto, Riotinto, andévalo y Jabugo). Con éste muestreo se evaluó la presencia de 18 DBPs (THMs, HANs, HNMs y HKs) en el agua de las sistemas de abastecimientos estudiados, aplicando el nuevo método desarrollado HS EA-SHF-LPME GC ECD (*Capítulo VI*). Se tomaron muestras de seis sistemas de distribución de agua de la provincia de Huelva. Las plantas de cuatro de los sistemas de distribución estudiados, operaron con proceso de tratamiento avanzado con preozonización y adsorción con GAC: ETAPs de Aljaraque, Lepe, La Palma y Tinto, esta última sin GAC. Las otras dos aguas se trataron en plantas con procesos convencionales: ETAP Riotinto y ETAP Andévalo. Se tomaron muestras de agua de los depósitos situados aguas abajo de las correspondientes ETAPs: Depósito de San Bartolomé, Depósito de Ayamonte, Depósito de Moguer, Depósito de Beas, Depósito de Zalamea, Depósito de Fuente la Corcha , Depósito de Bollullos y Depósito de Tharsis. La Tabla II.2 muestra la matriz de puntos de muestreo y DBPs investigados. Se expresa los DBPs hallados en concentraciones detectables (XXX) y los no detectados (N.D.)

		SA ETAP ALJ			SA ETAP TIN			SA ETAP RTI			SA ETAP LPA			SA ETAP LEP			SA ETAP AND		SA ENC	SA CSB	SA JAB	SA HIN
		ETAP Alj	D SB	D CR	ETAP Tin	D BE	D MG	ETAP Rti	D FC	D ZA	ETAP Lpa	D BL	D LP	ETAP Lep	D AY	D IC	ETAP And	D TH	ETAP Enc	ETAP Csb	D Jb	D Hi
THMs	TCM	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
	BDCM	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
	DBCm	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
	TBM	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
I-THMs	TIM	XXX						N.D.	XXX					N.D.	N.D.	N.D.			N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	BDIM	XXX						XXX	XXX					XXX	N.D.	N.D.			XXX	XXX	N.D.	N.D.
	CDIM	XXX						XXX	XXX					XXX	XXX	N.D.			XXX	XXX	N.D.	N.D.
	DBIM	N.D.						N.D.	N.D.					N.D.	N.D.	N.D.			N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	BCIM	N.D.						XXX	XXX					XXX	XXX	N.D.			XXX	N.D.	N.D.	N.D.
	DCIM	XXX						XXX	XXX					XXX	XXX	XXX			XXX	XXX	N.D.	N.D.
HNMs	BNM	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.	XXX	XXX	N.D.	XXX	XXX		N.D.	N.D.		XXX	N.D.			N.D.	
	TCNM	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.		N.D.	N.D.			N.D.	
	DBNM	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.		N.D.	N.D.			N.D.	
	BCNM	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.		N.D.	N.D.			N.D.	
	CNM	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.		N.D.	N.D.			N.D.	
	DCNM	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.		N.D.	N.D.			N.D.	
HANs	CAN	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.		N.D.	N.D.			N.D.	
	BAN	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.		N.D.	N.D.			N.D.	
	BCAN	XXX	XXX		XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	N.D.		XXX	XXX		N.D.	N.D.			N.D.	
	DBAN	N.D.	XXX		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.		N.D.	N.D.			N.D.	
	DCAN	XXX	XXX		XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	N.D.	XXX		XXX	XXX		N.D.	N.D.			N.D.	
	TCAN	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.		N.D.	N.D.			N.D.	
HKs	1,3DCA	N.D.	N.D.		XXX	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.		N.D.	N.D.			N.D.	
	1,1,1TCA	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.		N.D.	N.D.			N.D.	
THM	MODELO	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX			XXX				

SA ETAP ALJ: Sistema Abastecimiento ETAP Aljaraque
SA ETAP Tinto: Sistema de Abastecimiento ETAP Tinto
SA ETAP RTI: Sistema de Abastecimiento ETAP Riotinto
SA ETAP LPA: Sistema de Abastecimiento ETAP La Palma
SA ETAP Lepe: Sistema de Abastecimiento ETAP Lepe
SA ETAP AND: Sistema de Abastecimiento ETAP Andévalo
SA ENC: Sistema de Abastecimiento ETAP Encinasola
SA CSB: Sistema de Abastecimiento ETAP Cumbres San Bartolomé
SA JAB: Sistema de Abastecimiento de Jabugo
SA HIN: Sistema de Abastecimiento de Hinojales

ETAP Alj: ETAP Aljaraque
ETAP Tin: ETAP Tinto-Campiña
ETAP Rti: ETAP Riotinto-C.Minera
ETAP Lpa: ETAP Condado
ETAP And: ETAP Andévalo
ETAP Enc: ETAP Encinasola
ETAP Csb: ETAP Cumbres S.Bart

D SB: Depósito San Bartolomé.
D CR: Depósito Cabezas Rubias
D BE: Depósito de Beas
D MG: Depósito de Moguer
D FC: Depósito Fuente la Corcha
D ZA: Depósito de Zalamea
D BL: Depósito de Bollullos
D LP: Depósito de La Palma
D AY: Depósito de Ayamonte
D IC: Depósito de Isla Canela
D TH: Depósito de Tharsis
D JB: Depósito de Jabugo
D HI: Depósito de Hinojales

Tabla II.2. Resumen plan de muestreo

2.3 Procedimiento de toma de muestras

Durante las campañas de muestreos mensuales para la obtención de las bases de datos 1, 2 y 3 se cuidó la estabilidad de las condiciones hidráulicas y la representatividad del muestreo siguiendo una secuencia de muestreo repetitiva de forma que cada toma mensual se hizo el mismo día de la semana en la primera semana del mes, con la misma ruta de muestreo y en los mismos puntos de tomas de muestra. Las muestras se tomaron en el grifo de cada punto de muestreo seleccionado, dejando correr el agua durante un tiempo aproximado de cinco minutos previo al llenado del bote, asegurando así la renovación del agua en el tramo de tubería hasta el grifo y por tanto su representatividad. Las muestras se tomaron por duplicado en botes de 125 mL de color ámbar, tapón roscado y junta de teflón, completamente llenos sin dejar espacio de cabeza. Previamente en cada bote se añadió 1,5 mL de tiosulfato sódico 0,1 M como agente decolorante, para evitar la formación de DBPs en el periodo entre el muestreo y su análisis. En el caso de las muestras empleadas para análisis simultáneo de THMs, HNMs, HANs y HK, la muestra fué acidificada a pH 3 por adición de 250 µl de H₂SO₄ 0,1 M y no se añadió agente decolorante.

Durante el muestreo se incorporaron blancos de contraste con agua milli-Q. Previamente se realizaron medidas in situ de temperatura, pH, turbidez, conductividad y cloro residual libre. El resto de parámetros (COD, UV₂₅₄, bromuros, calcio, THMs y otros DBPs) se realizaron en el laboratorio. Las muestras fueron transportadas en neveras refrigeradas y almacenadas a 4 °C siendo analizadas en un tiempo máximo de dos días desde su toma; en caso de superar este plazo, las muestras se mantuvieron a -20 °C hasta su análisis. Las muestras para análisis de HNMs fueron analizadas dentro de un plazo de 24 horas para evitar la degradación del dibromonitrometano.

En cada campaña de muestreo se tomaron los datos para el cálculo de las variables operacionales (dosis de cloro en ETAP y rechloraciones, caudal de tratamiento, consumos de agua y niveles de almacenamiento de los depósitos).

2.4 Variables operacionales y acciones para control de incertidumbres

Durante el periodo de muestreo se llevaron a cabo una serie de actuaciones para reducir efectos que pudiesen aportar incertidumbres en los resultados de las correlaciones entre variables, con afección sobre el modelo predictivo.

Semanalmente se ajustaron los tratamientos de coagulación, floculación, sedimentación y oxidación mediante ensayo Jar-Test; se controló especialmente la sedimentación en el decantador para evitar “escapes de flóculos”. Durante el muestreo y en un rango mínimo de tiempo de una semana previo al muestreo, las concentraciones de Fe y Mn, así como la turbidez del agua tratada se mantuvieron en niveles inferiores a 50 µg/L, 10 µg/L y 0,7 NTU respectivamente. El proceso se mantuvo estable, evitando el muestreo en situaciones de fluctuaciones o incidencias de calidad. Para la desinfección en ETAP se empleó hipoclorito a granel almacenado en depósito de poliéster; el hipoclorito empleado en recloraciones fué suministrado en garrafas herméticamente cerradas y con la riqueza en cloro según especificación. La concentración de cloro libre en el hipoclorito sódico almacenado en depósito (150-123 g Cl₂/L) se determinó en cada periodo de muestreo, para el cálculo de las dosis y dosis acumulada. El tiempo de contacto del agua en depósitos fué calculado diariamente en la semana previa al muestreo, considerando el volumen de agua aportada a cada núcleo, asumiendo mezcla completa en el depósito; el tiempo de contacto calculado fué el promedio semanal en condiciones de estabilidad.

2.5 Procesos de tratamiento

Se enumeran los tipos de procesos de tratamiento empleados

2.5.1 Proceso de tratamiento Convencional con precloración

1-Preoxidación con hipoclorito sódico (Pre-NaOCl)

2-coagulación-floculación-sedimentación (CFS)

3-filtración con lecho de arena de sílice (SF)

5-desinfección con hipoclorito sódico.

Reactivos empleados: Oxidante (Hipoclorito sódico), Coagulante (policloruro de aluminio PACI), Floculante (polidadmac PDAD), Desinfectante (hipoclorito sódico).

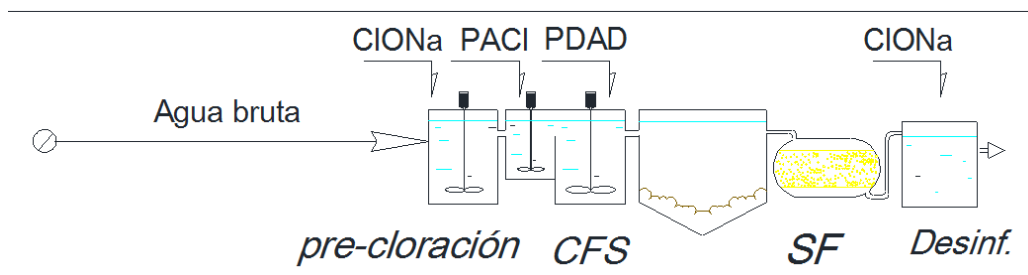


Fig. II.10 Esquema proceso convencional con precloración

2.5.2 Proceso de tratamiento Convencional con adsorción por carbón activo en polvo

1-Preoxidación con permanganato potásico (Pre-KMnO₄)

2-Adsorción con carbón activo en polvo (PAC)

3-coagulación-floculación-sedimentación (CFS) o coagulación-floculación-cloración intermedia-sedimentación (CF-InterCl-S)

4-filtración con lecho de arena de sílice (SF)

5-desinfección con hipoclorito sódico.

Reactivos empleados: Oxidante (permanganato potásico), adsorción (PAC), Coagulante (policloruro de aluminio PACI), Floculante (polidadmac PDAD), Desinfectante (hipoclorito sódico).

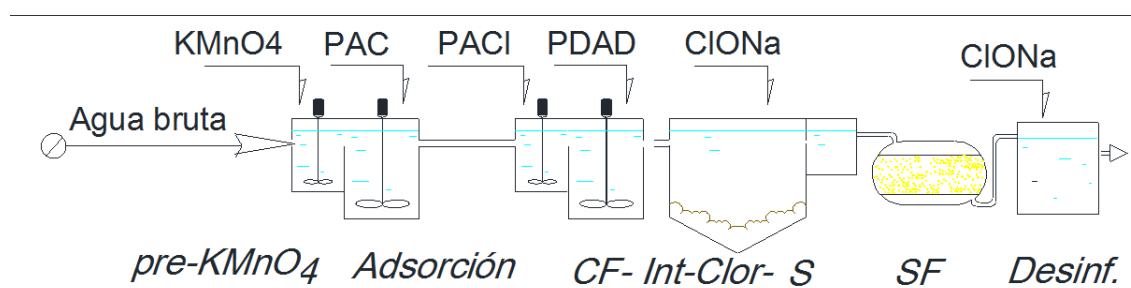


Fig. II.11 Esquema proceso convencional con adsorción por PAC

2.5.3 Proceso de tratamiento Avanzado con preozonización y carbón activo granular

1-Preozonización (Pre-O₃)

2-coagulación-floculación-sedimentación (CFS), o coagulación-floculación-cloración intermedia-sedimentación (CF-InterCl-S)

3-filtración con lecho de arena de sílice (SF)

4-adsorción/filtración con lecho de carbón activo granular (GAC)

5-desinfección con hipoclorito sódico.

Reactivos empleados: O₃, Coagulante (policloruro de aluminio PACI), Floculante (polidadmac PDAD), Desinfectante (hipoclorito sódico).

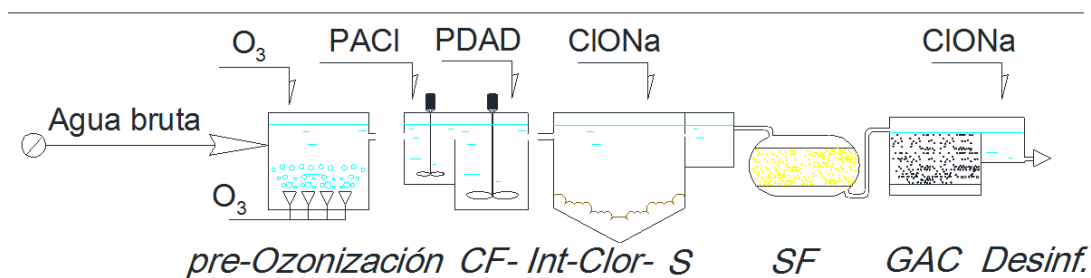


Fig.II.12 Esquema proceso tratamiento Avanzado con ozonización y GAC

2.5.4 Proceso de tratamiento Convencional con preoxidación por permanganato potásico

1-Preoxidación con permanganato potásico (Pre-KMnO₄)

2-coagulación-floculación-sedimentación (CFS),

3-filtración con lecho de arena de sílice (SF)

5-desinfección con hipoclorito sódico.

Reactivos empleados: permanganato potásico, Coagulante (policloruro de aluminio PACI), Floculante (polidadmac PDAD), Desinfectante (hipoclorito sódico). Este proceso puede complementarse con una etapa final de GAC

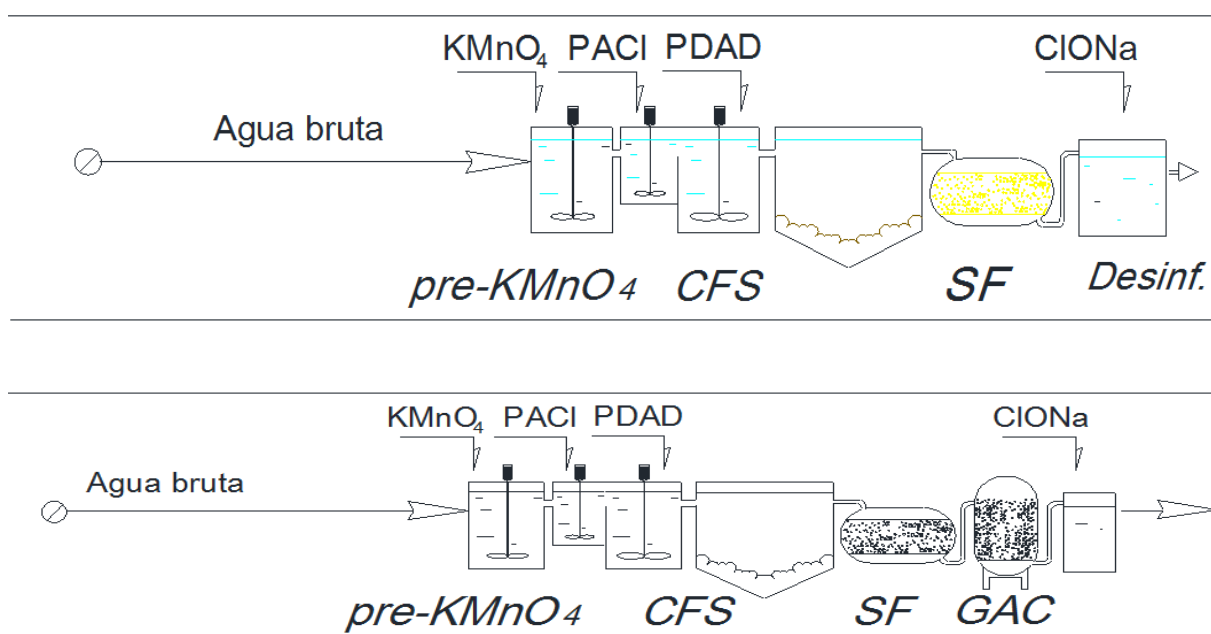
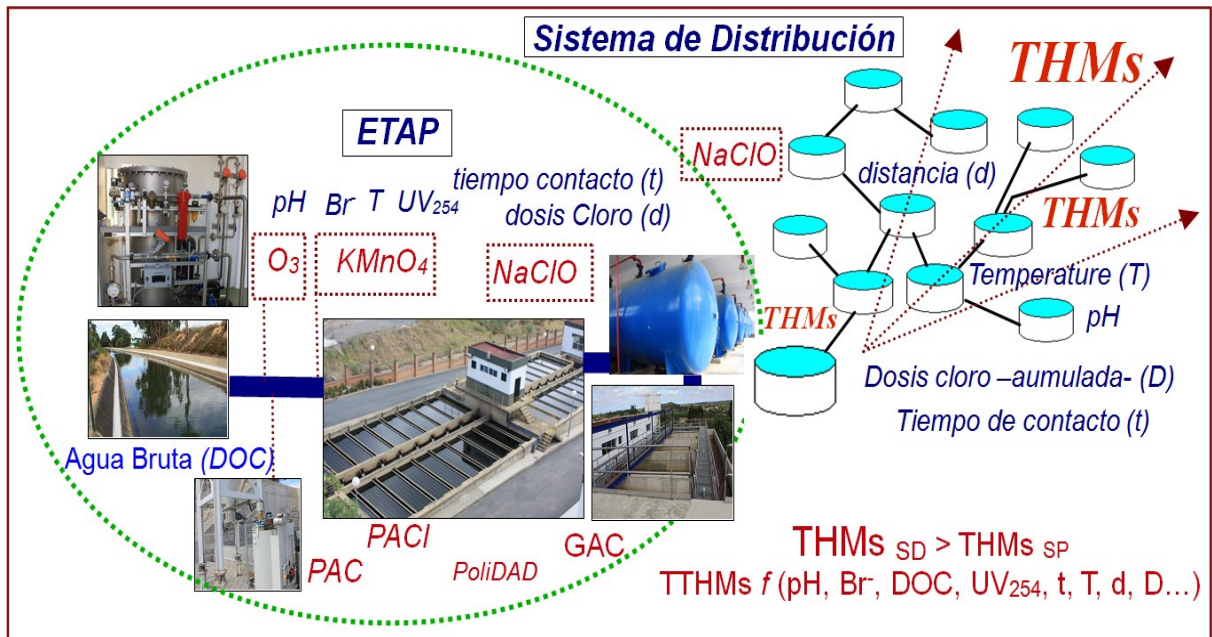


Fig.II.13 Esquema proceso tratamiento convencional con oxidación por permanganato y GAC (opcional)

REFERENCIAS

- Chang, C.-H. and Urban, P.L., 2016. Fizzy Extraction of Volatile and Semivolatile Compounds into the Gas Phase. *Analytical Chemistry* 88 (17), 8735-8740.
- Cho, D.H., Kong, S.H. and Oh, S.G., 2003. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. *Water Research* 37 (2), 402-408.
- Rosero, M.M., Aguirre, M., Pezo, D., Taborda, G., Dussán, C. and Nerin, C., 2012. Solventless microextraction techniques for determination of trihalomethanes by gas chromatography in drinking water. *Water, Air, and Soil Pollution* 223 (2), 667-678.
- Sarafraz-Yazdi, A. and Amiri, A., 2010. Liquid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 29 (1), 1-14.



CAPÍTULO III

EVOLUCIÓN ESTACIONAL Y ESPACIAL DE TRIHALOMETANOS EN UN SISTEMA DE ABASTECIMIENTO.

INFLUENCIA DEL PROCESO DE TRATAMIENTO

RESUMEN

En este Capítulo se muestra el estudio realizado sobre la influencia de los procesos de tratamiento de agua en la formación de trihalometanos y su evolución a lo largo del sistema de distribución. El trabajo se realizó a escala real en el sistema de abastecimiento de agua potable del Andévalo y Costa de Huelva, con datos analíticos y operacionales obtenidos a partir de 600 muestras de agua de la Estación de Tratamiento de Agua Potable (ETAP) de Aljaraque y 16 puntos seleccionados en depósitos y redes del sistema de distribución, entre 2005 y 2012. Durante el periodo de estudio la ETAP empleó cuatro diferentes procesos de tratamiento, de tipo convencional y avanzado.

Los resultados mostraron una clara influencia del proceso de tratamiento aplicado en la ETAP sobre la formación y evolución de trihalometanos en el agua del sistema de distribución.

Se evaluó comparativamente la efectividad de cada proceso de tratamiento para la minimización de trihalometanos, resultando el proceso avanzado con ozonización y adsorción con carbón activo granular (GAC) el más efectivo y estable. También se obtuvieron bajas concentraciones de THMs con la aplicación de un sencillo proceso convencional consistente en oxidación con permanganato potásico y adsorción con GAC retrasando la adición del desinfectante, aunque con cierta inestabilidad en verano.

Se estudió la variación estacional y espacial de THMs en el agua del sistema de distribución y su relación con el proceso de tratamiento empleado. Los resultados mostraron una significativa variación estacional, con valores medios de THMs en verano entre 1,17 y 1,85 veces superiores a los valores en invierno. También se encontró una significativa variación espacial, con valores medios de THMs en los puntos extremos del sistema de distribución entre 1,1 y 1,7 veces superiores a los valores en el agua de salida de ETAP. Se comprobó una clara relación de los procesos de tratamiento con los rangos de variación estacional y espacial.

Se estudiaron las variables que influyen en la formación de THMs encontrándose una fuerte correlación con la temperatura, tiempo de contacto y pH del agua. No se encontró proporcionalidad entre la dosis de cloro aplicada en ETAP y los valores de THMs en el agua del sistema de distribución aunque se halló una relación directa con la dosis acumulada de cloro (suma de dosis de cloro aplicada en el tratamiento, desinfección y sucesivas recloraciones).

Finalmente se desarrollaron modelos predictivos de formación de trihalometanos por cada proceso de tratamiento aplicado.

Los resultados descritos en este capítulo han sido publicados en el trabajo: A. Domínguez-Tello, A. Arias-Borrego, Tamara García-Barrera, J.L. Gómez Ariza “*Seasonal and spatial evolution of trihalomethanes in a drinking water distribution system according to the treatment process*” (2015), Environmental Monitoring and Assessment 187: 662

1. INTRODUCCIÓN

El cloro sigue siendo el desinfectante más empleado en los tratamientos de agua por su eficacia, facilidad de uso y remanencia en las redes de distribución, a pesar de la formación de THMs y otros DBPs por reacción con la materia orgánica natural del agua de origen. Numerosos estudios han evidenciado el carácter tóxico de los DBPs, sin embargo el uso del cloro se ha mantenido ya que sus beneficios sanitarios como garante de la desinfección supera a los perjuicios derivados de la formación de DBPs. No obstante, dado el carácter tóxico de los DBPs, es necesario aplicar procesos y metodologías para su control y minimización en aguas de consumo. Para reducir los niveles de THMs se ha recurrido a menudo a la sustitución del cloro por otros desinfectantes alternativos como ozono, dióxido de cloro, cloraminas o combinaciones de ellos (Badawy et al., 2012; Richardson et al., 2007). La estrategia básica para la minimización de DBPs es la potenciación del proceso de oxidación para maximizar la eliminación de los precursores orgánicos contenidos en el agua de origen (Gough et al. 2014; Wen-Hai et al. 2009).

La concentración de THMs varía a lo largo del sistema de distribución llegando a alcanzar en el grifo del consumidor concentraciones entre dos y seis veces superior a las de salida de la planta (Rodríguez et al., 2001). El rango de incremento depende de factores como la reactividad de la materia orgánica contenida en el agua, las condiciones del proceso de tratamiento y el tiempo de contacto (Smith et al., 1980). La reactividad de la materia orgánica varía significativamente a lo largo del año siendo menor en invierno, aumentando en primavera y alcanzando su máximo en otoño (Uyak et al., 2008). Numerosos estudios han demostrado la influencia de parámetros operacionales y parámetros de calidad del agua (contenido orgánico, pH, temperatura concentración de bromuro, dosis de cloro, tiempo de reacción y cloro libre, entre otros (Chowdhury et al., 2009).

El cloro es el desinfectante más empleado en España, a pesar de las diferencias climáticas y heterogeneidad del agua de origen. En la actualidad la reglamentación sanitaria en Andalucía (D70/2009) exige un rango de concentración de cloro residual libre entre 0,2 y 1 mg/L en el agua del grifo del consumidor para garantizar la desinfección.

Por todo ello, para minimizar la presencia de THMs y otros DBPs en el agua de consumo, es necesario profundizar en el conocimiento de la formación y evolución de éstos compuestos en sistemas abastecimiento a escala real. La zona de estudio reúne particularidades de interés como la disponibilidad de una ETAP versátil con diferentes opciones de tratamiento, tanto convencional como avanzado, un sistema de distribución complejo por tamaño y ramificaciones, así como unas características climáticas favorables para la formación de THMs por las elevadas temperaturas durante el verano. En dichas condiciones se ha podido estudiar comparativamente la formación de THMs en aguas tratadas con cuatro procesos diferentes y su evolución a lo largo del sistema de distribución.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Zona de estudio

El estudio se realizó en el sistema de abastecimiento del Andévalo y costa de Huelva (Fig. III.1) encabezada por la ETAP de Aljaraque, que abastece a 16 núcleos urbanos en la comarca del Andévalo (San Bartolomé, Alosno, Tharsis, Santa Bárbara, Paymogo, Cabezas Rubias, El Cerro del Andévalo, Calañas, La Puebla de Guzmán, San Telmo y Valdelamusa) y a tres municipios de la costa de Huelva (Aljaraque, Punta Umbría y El Portil). La zona de estudio está influenciada por una significativa variación climática a lo largo del año, que afecta a la temperatura del agua (entre 5 y 28 °C) y a la eficacia de los tratamientos y del sistema de distribución. Los municipios del área seleccionada incrementan significativamente su población en verano por la influencia del turismo. Otra característica significativa del sistema de distribución seleccionado es su gran tamaño, con una distancia de 86 kilómetros entre la planta de tratamiento y los puntos de consumo más alejados, lo que implica elevados tiempos de residencia del agua en el sistema de distribución, especialmente en los meses de invierno con menor consumo.

Las elevadas temperaturas del agua durante el verano y primavera implica aumentos de dosis de cloro desinfectante, favoreciendo la formación de

trihalometanos; como efecto contrario, el incremento de la población en verano provoca el aumento de consumo de agua, disminuyendo el tiempo de residencia y en consecuencia, la formación de trihalometanos. La combinación de los mencionados efectos constituye un interesante aspecto de este estudio.

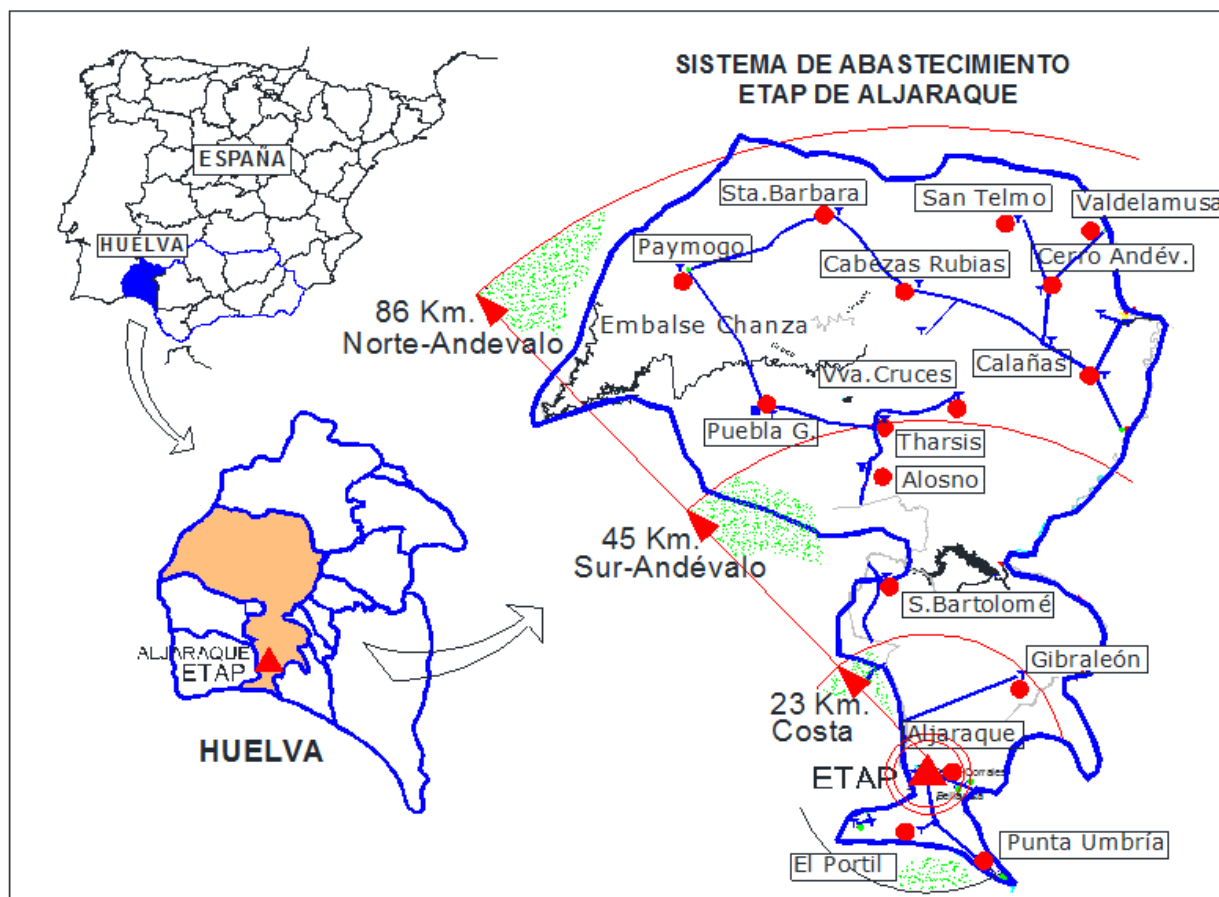


Fig. III.1 Esquema Sistema de Abastecimiento del Andévalo y Costa de Huelva

2.2 Descripción de los procesos de tratamiento

La ETAP de Aljaraque encabeza el sistema de distribución estudiado. Su capacidad de tratamiento es de 47500 m³/día y abastece a una población censada de 67000 habitantes, llegando a 160000 en verano. La planta fue construida en el año 1990 con una configuración de tratamiento convencional consistente en precloración, coagulación-floculación-sedimentación, filtración con lecho de arena y desinfección con hipoclorito sódico. Posteriormente en Marzo de 2008 la ETAP de Aljaraque fue adaptada para la eliminación de triazinas y disminución de THMs, quedando configurada con preoxidación por adición de permanganato potásico, adsorción con carbón activo en polvo, coagulación-floculación-sedimentación, cloración intermedia a baja dosis para

el control de algas en decantador, filtración con lecho de arena de sílice y desinfección con hipoclorito sódico. En Mayo de 2009 la ETAP de Aljaraque fue reformada con la incorporación de nuevos procesos, cambiando sustancialmente su configuración que pasó a ser de tipo Avanzado. La nueva configuración de ETAP incluye tratamientos de preozonización, ozonización intermedia, adsorción con carbón activo en polvo, adsorción/filtración sobre lecho de carbón activo granular (GAC), remineralización con dióxido de carbono e hidróxido cálcico y oxidación avanzada con ozono y peróxido de hidrógeno. La planta es versátil, permitiendo la selección de los tratamientos a aplicar, según las características del agua de origen. En el presente trabajo se han estudiado los siguientes procesos de tratamiento (Fig. III.2):

* P1. Febrero 2005 - Julio 2007 (Fig. III.2.1). Proceso de tipo convencional con precloración: Precloración (22–45 mg/L Na ClO), coagulación (20–60 mg/L policloruro de aluminio 10 % Al_2O_3), floculación (0,1 mg/L poliacrilamida aniónica), sedimentación (decantador super-pulsator), filtración con arena de sílice y desinfección con hipoclorito sódico.

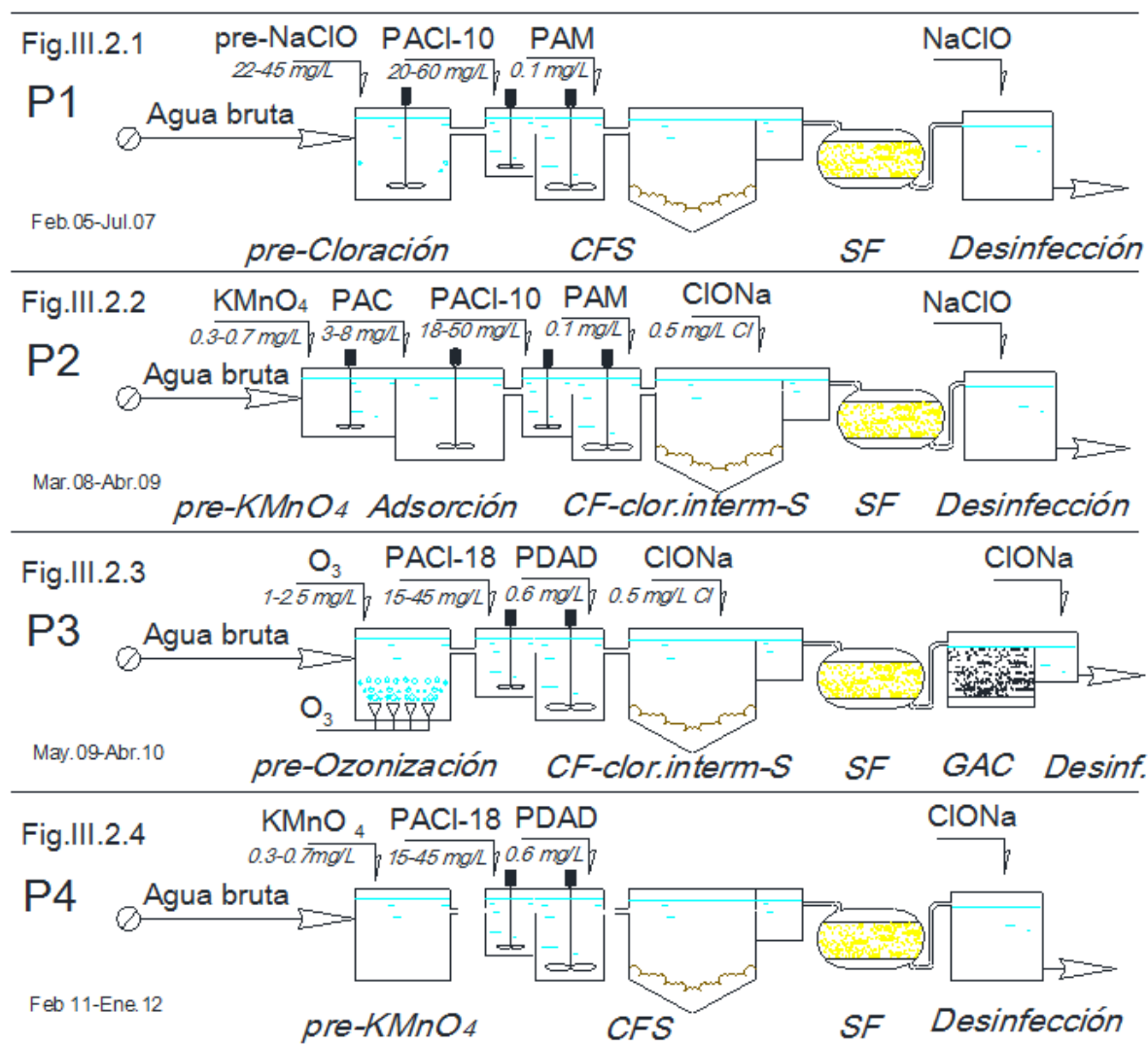
* P2. Marzo 2008 - Abril 2009 (Fig. III. 2.2). Proceso de tipo convencional con preoxidación con permanganato y adsorción con carbón activo en polvo: Preoxidación con permanganato (0,3–0,7 mg/L KMnO_4), adsorción (3–8 mg/L carbón activo en polvo), coagulación (18–50 mg/L policloruro de aluminio 10 % Al_2O_3), floculación (0,6 mg/L polidadmac), sedimentación (super-pulsator), cloración intermedia (Na ClO hasta 0,5 mg/L de cloro residual libre en decantación), filtración con arena de sílice y desinfección con hipoclorito sódico.

* P3. Mayo 2009 – Abril 2010 (Fig. III. 2.3). Proceso de tipo Avanzado con preozonización y carbón activo granular: Preozonización (1–2,5 mg/L O_3), coagulación (15–45 mg/L policloruro de aluminio al 18 % Al_2O_3), floculación (0,6 mg/L polidadmac), cloración intermedia en decantación (NaClO), sedimentación (super-pulsator), filtración con arena de sílice, filtración/adsorción con carbón activo granular (GAC) y desinfección con hipoclorito sódico.

* P4. Febrero 2011 - Enero 2012 (Fig. III 2.4). Proceso de tipo convencional con preoxidación con permanganato potásico: Preoxidación (0,3–0,7 mg/L KMnO_4), coagulación, (15–45 mg/L policloruro de aluminio al 18 % Al_2O_3), floculación (0,6 mg/L polidadmac), sedimentación (super-pulsator), filtración con arena de sílice y desinfección con hipoclorito sódico.

La desinfección del agua a la salida de la planta se realizó mediante hipoclorito sódico en dosis suficiente para obtener valores de cloro residual libre entre 0,8 y 1,2 mg/L. El agua tratada en la ETAP se bombeó a través de las tuberías de transporte hasta los depósitos de almacenamiento y así sucesivamente en los cuatro subniveles del sistema de distribución. Para mantener los valores de cloro residual libre en los puntos de consumo según la reglamentación (RD 140/2003 y D 70/2009) se contó con rechloraciones automáticas en los depósitos, comandadas por señal de sonda potenciométrica de medida continua de cloro y seguimiento gráfico por SCADA (Supervisión, Control y Adquisición de Datos) y telecontrol.

Este trabajo se ha realizado a escala real en una ETAP y sistema de distribución en el que se producen cambios e incidencias que pueden afectar a los resultados. Por ello durante el periodo de muestreo se llevaron a cabo una serie de controles y actuaciones sobre los procesos para evitar afecciones no deseadas en los resultados del estudio. Entre ellas se controló el proceso de coagulación / floculación / sedimentación y procesos de oxidación, ajustándose las dosis de reactivos coagulantes, floculantes y oxidantes según los resultados de ensayo de Jar-test semanal o ante cambios de las variables de operación. Se controló el proceso de sedimentación para evitar escapes de flóculos que pudiesen afectar a la turbidez, materia orgánica y trihalometanos del agua. Durante el periodo de estudio la calidad del agua tratada se mantuvo en valores de Fe, Mn y turbidez inferiores a 50 µg/L, 10 µg/L y 0,7 NTU respectivamente. Las condiciones del proceso se mantuvieron estables evitando la toma de muestras en situaciones de inestabilidad. Se controló la concentración de cloro en el hipoclorito sódico almacenado en los tanques, teniéndose en cuenta para el cálculo de la dosis y dosis acumulada de cloro. El tiempo de residencia o de contacto del agua en los depósitos y en el sistema de abastecimiento se calculó diariamente considerando el volumen de agua suministrada a las redes, asumiendo mezcla completa en los depósitos. El tiempo de contacto considerado en el estudio se calculó como media en la semana del muestreo, en condiciones de estabilidad. Se rechazaron todas aquellas muestras en las que se observaron resultados o comportamientos anómalos.



pre-cloración: preoxidación con cloro

pre-KMnO₄: preoxidación con permanganato potásico

CFS: Coagulación, floculación, sedimentación

CF-clor.interm-S: coagulación, floculación, cloración intermedia, sedimentación.

Desinfección: Desinfección con hipoclorito sódico

pre-ozonización: preoxidación con ozono

Adsorción: adsorción por adición de carbón activo en polvo (PAC)

GAC: carbón activo granular, PAC: carbón activo en polvo

PDAD: polidadmac, PAM: poliacrilamida.

PACI-18, PACI-10: policloruros de aluminio al 18 y al 10% Al₂O₃

Fig. III.2 Procesos de Tratamiento ETAP Aljaraque

2.3 Plan de muestreo

Base de datos 1 : Para el estudio de la variación estacional, espacial de trihalometanos y su relación con el proceso de tratamiento, se estableció una campaña de muestreo mensual consecutivo en el periodo Febrero 2005 a enero 2012 en dieciséis localizaciones que incluyó la planta y el sistema de distribución. Los puntos de muestreo fueron seleccionados teniendo en cuenta criterios de uniformidad y estabilidad hidráulica (Mercier Shanks et al., 2013; Simard et al., 2011). Se seleccionaron entre dos y cuatro puntos de muestreo en cada localización (depósitos y redes municipales). Con la base de datos obtenida en ésta campaña de muestreo se estudió la variación estacional en relación al proceso de tratamiento aplicado. Por cada tratamiento se tomaron 86 muestras (56 en los depósitos y redes del sistema de distribución, 14 de agua tratada a la salida de la ETAP y 14 de agua bruta). De esta forma se tomaron un total de 336 muestras $((56+14+14) \times 4 \text{ procesos} = 336 \text{ muestras})$.

Base de datos 2 : Para el estudio de los factores que afectan a la formación de THMs y el desarrollo de modelos predictivos se tomaron muestras en puntos seleccionados de tres depósitos y redes de los municipios de San Bartolomé (SB), Tharsis (TH) y Cabezas Rubias (CR) a 34, 55 y 71 kilómetros respectivamente desde la ETAP de Aljaraque. En cada muestreo se tomaron 11 muestras (2 de agua tratada en ETAP y 1 en cada depósito y 2 en cada red de SB, TH y CR). Las muestras fueron tomadas durante seis meses por cada proceso, de ésta forma se tomaron un total de 264 muestras $(6 \times 11 \times 4 = 264)$.

Para un mejor análisis de la variación estacional, los datos se agruparon según la temperatura del agua. Así, el rango de temperatura alto (HRT), con temperaturas del agua entre 19,3 y 28,7 °C correspondió a los meses de Mayo a Octubre. El rango de temperatura bajo (LRT) correspondió a los meses de Enero, Abril, Noviembre y Diciembre con temperaturas del agua entre 9,1 y 19,3 °C.

Para minimizar los errores asociados a las variaciones de consumo, condiciones hidráulicas y asegurar la representatividad, el muestreo mensual se realizó siguiendo la mismo patrón: El muestreo se hizo una vez al mes, en la primera semana del mes, el mismo día de la semana, con la misma ruta de muestreo y en los puntos de muestreo seleccionados.

Las muestras se tomaron en los grifos de los puntos de muestreo, dejando correr el agua unos 5 minutos previamente al llenado del bote, para asegurar la renovación del agua retenida en la tubería. Los parámetros temperatura, pH, turbidez, conductividad y cloro residual libre fueron medidos “in situ”; el resto (DOC, UV₂₅₄, Bromuro, Ca y THMs) fueron analizados en el laboratorio. Las muestras se tomaron en botes de vidrio de 125 ml color topacio, llenándolos por completo para evitar el espacio de cabeza, cerrándolos herméticamente con tapón roscado con junta de goma o teflón. Previo a la toma de muestra los botes fueron lavados con detergente libre de fosfatos, enjuagados con agua del grifo, agua ultra-pura e introducidos en estufa a 100 °C durante 30 minutos. En cada bote se añadió 1,5 ml de tiosulfato sódico 0,1 M como agente decolorante, para evitar el desarrollo de THMs durante el transporte y almacenamiento. Las muestras fueron transportadas a laboratorio en neveras refrigeradas, almacenadas a 4 °C, siendo analizadas en un plazo no superior a 48 horas; las muestras que pudieran exceder de dicho plazo de análisis fueron almacenadas a -20 °C hasta su análisis, en un plazo nunca superior a 30 días.

En cada muestreo se tomaron los datos necesarios para el cálculo de las variables operacionales: dosis de reactivos, caudal de tratamiento, dosis de desinfectante en ETAP y recloraciones, volumen de agua consumida.

2.4 Métodos analíticos

La extracción y análisis de THMs se realizó mediante microextracción en fase sólida con espacio de cabeza (HS-SPME) y análisis por cromatografía de gases y detección por espectrometría de masas (GC-MS) empleando un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 acoplado con espectrómetro de masas Varian Saturn 2000 MS (Varian, Sunnyvale, CA, USA). El método analítico empleado y su validación se describe en el *Capítulo II. Metodología* de ésta Tesis.

Para el aseguramiento de la calidad del proceso analítico en cada campaña de muestreo se emplearon blancos de agua milli-Q para la corrección de errores de fondo. Previo al análisis de las muestras correspondiente a cada campaña, se chequeó el proceso analítico mediante recta de calibrado con cuatro patrones estándar de diferentes concentraciones de THMs, verificando la linealidad, recuperación ($RSD < 9\%$, $R^2 > 0,990$) y la consistencia de los resultados. Durante el análisis de cada serie de muestras, los resultados fueron validados con tres muestras por adición de cada analito en concentración de dos veces el límite de detección. Tras el último análisis de la serie muestral, se

volvió a verificar la recta de calibrado con dos patrones, asegurando la calidad del análisis durante toda la campaña de muestreo.

El cloro residual libre, pH, turbidez, temperatura y conductividad de cada muestra se realizó “in situ” previo a la toma de muestra. El cloro residual libre se midió con fotómetro HANNA HI-93711 por colorimetría con reactivo DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine) según Standard Method 4500-Cl-G. La turbidez se midió mediante lectura directa con turbidímetro HACH 2100P. La conductividad mediante conductivímetro CRISON portátil y el pH con equipo Metrohm 744 con electrodo específico.

El análisis de bromuro, DOC y UV₂₅₄ de cada muestra se realizó en laboratorio. El análisis de bromuro se realizó por cromatografía iónica con equipo Metrohm 861 Advanced compact IC, con supresión química y detector de conductividad. Para los análisis de DOC y UV₂₅₄ la muestra fue filtrada previamente con membrana de nylon de 0,45 µm. La absorbancia UV₂₅₄ se midió con espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 18 con celda de cuarzo de 5 cm normalizando el resultado a 1 cm de longitud de celda. El análisis de DOC se realizó mediante analizador TOC-5000 Shimadzu según EPA Standard Method 5310C.

Las determinaciones “in situ” fueron realizadas por el operador de toma de muestras y los análisis de laboratorio se realizaron en el Laboratorio LQO S.L con Acreditación ENAC N° 374/LE en la norma UNE-EN ISO/IEC 17025, dentro del Plan de Control analítico de Aguas Potables (PE-23) de GIAHSA, empresa pública gestora del abastecimiento.

2.5 Análisis estadístico

El análisis estadístico de los resultados obtenidos de THMs y de las hipótesis propuestas para los diferentes subgrupos de muestras, por proceso de tratamiento, estacionalidad y localización espacial se realizó mediante Análisis de la Varianza ANOVA. Se empleó el coeficiente de correlación de Pearson para evaluar la correlación estadísticas entre variables al 95% de significancia. En éste trabajo se elaboraron modelos predictivos por cada proceso de tratamiento mediante análisis de regresión múltiple. El análisis estadístico se realizó con software Minitab-15 (Minitab Inc., State College, PA, USA, 2007).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Formación de THMs en la planta de tratamiento y en el sistema de distribución

El agua bruta de entrada en la ETAP de Aljaraque para su potabilización es agua superficial procedente del embalse del Chanza y canalizada a través del Canal del Piedras. Las características químicas del agua influente se expresan en la tabla III.1. El valor medio de DOC fue de 5,69 mg/L, con UV_{254} de 0,112 cm^{-1} . La absorbancia específica (SUVA) calculada ($SUVA = UV_{254} * 100 / DOC$) fue de 1,59 L/mg, indicando un contenido medio de grupos aromáticos (Iriarte-Velasco et al., 2007) en la materia orgánica del agua de origen. Los niveles medios de bromuro fueron moderadamente bajos (175,15 $\mu g/L$) aunque en verano se detectaron picos más elevados (315 $\mu g/L$). El valor medio del potencial de formación de THMs (THMFP) fue de 145,45 $\mu g/L$, (127,26 y 158,2 $\mu g/L$).

Tabla III.1 Calidad de agua bruta

Parámetros	Unidades	Media	Min-max
Turbidez	NTU	8,56 (6,42)	0,7-28,5
pH	---	7,01 (0,25)	6,5-7,56
TDS	mg/L	224 (32,22)	167-290
Conductividad	$\mu s/cm$	208,33 (30,41)	125-266
Temperatura	$^{\circ}C$	18,39 (3,94)	8,6-25,5
Dureza total	mg $CaCO_3/L$	112,02 (9,7)	88,5-134,75
Ca	mg/L	9,29 (2,21)	5,6-14,19
Mg	mg/L	6,78 (1,71)	5,3-9,65
DOC	mg/L	5,69 (2,7)	2,15-12,2
UV_{254}	cm^{-1}	0,112 (0,032)	0,069-0,190
Bromuros	$\mu g/L$	175,15 (177)	<50-315
THMFP	$\mu g/L$	145,52 (11,86)	127,26-158,3

Desviación estándar en paréntesis.

Las Tablas III.2 y III.3, figuras. III.4 y III.5 muestran las concentraciones medias y rango de THMs obtenidas en el agua tratada y en el sistema de distribución, con los cuatro procesos de tratamiento durante el periodo del estudio.

El proceso de tratamiento avanzado P3 obtuvo los mejores resultados, con los menores valores de trihalometanos tanto en el agua tratada en la planta: (media: 40,94 rango: 20,58-57,6 $\mu g/L$ THMs) como en el agua del sistema de distribución 64,42 (40,7-82,4) $\mu g/L$ THMs. En éste proceso se empleó ozono para oxidar gran parte de la materia orgánica precursora minimizando la formación de trihalometanos en las siguientes

etapas de tratamiento en ETAP y sucesivas recloraciones aplicadas en los depósitos del sistema de distribución.

Tabla III.2 THMs en agua tratada ETAP Aljaraque

ETAP		TTHM	TCM	BDCM	DBCM	TBM
P1 (N=14)	Media	112,31 (19,74)	57,84 (21,48)	32,58 (11,74)	21,91 (8,23)	ND
	Mediana	108,55	60	34,2	18,2	ND
	Min-max	69,00-146,00	17,00-91,1	9,00-52,00	11,6-41,00	ND
	% total THMs		51,5 %	29,01 %	19,51 %	
P2 (N=14)	Media	58,53 (16,27)	21,31 (8,1)	20,19 (4,96)	17,04 (5,49)	ND
	Mediana	57	19,15	19,4	15,25	ND
	Min-max	29,8-81,4	9,5-35,00	10,30-26,80	10,10-30,10	ND
	% total THMs		36,41 %	34,45 %	29,11 %	
P3 (N=14)	Media	40,94 (12,10)	14,44 (9,04)	12,44 (4,69)	12,24 (4,92)	1,82(3.03)
	Mediana	44,15	14,75	12,6	12,2	ND
	Min-max	20,28-57-6	ND-28,9	6,50-22,00	5,00-19,7	ND-7.8
	% total THMs		35,27 %	30,39 %	29,9 %	4,45 %
P4 (N=14)	Media	41,78 (12,60)	23,48 (7,59)	13,01 (5,95)	5,29 (4,01)	ND
	Mediana	38,41	22,6	11,7	6,4	ND
	Min-max	26,6-68,5	11,23-34,9	6,3-29,4	0-11,63	ND
	% total THMs		56,2 %	31,14 %	12,66 %	

Desviación estándar en paréntesis

Tabla III.3 THMs en agua del sistema de distribución

SISTEMA DISTRIBUCIÓN		TTHM	TCM	BDCM	DBCM	TBM
P1 (N=56)	Media	115,21 (17,44)	63,78 (19,25)	33,20 (8,52)	18,45 (7,84)	ND
	Mediana	113,8	71	32,8	17,1	ND
	Min-max	79-146	13-105,9	15-53	0-49	ND
	% total THMs		55,36 %	28,82 %	16,01 %	
P2 (N=56)	Media	81,99 (16,38)	35,72 (11,06)	27,16 (5,15)	18,77 (5,46)	0,33 (1,46)
	Mediana	81,9	36,6	26,8	18,9	ND
	Min-max	48,9-122	18,9-62,2	16,3-40,8	6,6-28,7	ND-7,9
	% total THMs		43,57 %	33,13 %	22,89 %	0,41 %
P3 (N=56)	Media	64,42 (11,28)	25,35 (9,52)	21,02 (5,62)	14,96 (6,81)	3,48 (4,99)
	Mediana	66,3	25,2	21	13,8	ND
	Min-max	40,7-82,4	7,9-46,8	6,4-34,3	ND-27,5	ND-17,3
	% total THMs		39,35 %	32,63 %	23,22 %	5,4 %
P4 (N=56)	Media	48,80 (18,05)	27,34 (12,29)	14,34 (8,48)	7,12 (6,92)	ND
	Mediana	45,7	22,7	12,35	6,75	ND
	Min-max	22,3-98,95	ND-65,38	ND-34,2	ND-26,7	ND
	% total THMs		56,04 %	23,39 %	14,59 %	

Desviación estándar en paréntesis

Se comprobó la escasa influencia de la cloración intermedia sobre la formación de trihalometanos, gracias a la eficaz eliminación de precursores orgánicos durante la etapa de ozonización. Finalmente la etapa de adsorción/filtración con GAC ayudó a la estabilidad del tratamiento manteniendo niveles bajos de THMs en el agua tratada.

En el proceso de tratamiento P2 la materia orgánica contenida en el agua bruta de origen se oxidó con permanganato potásico, dosificando carbón activo en polvo previamente a la coagulación, para la adsorción de moléculas orgánicas y como coadyuvante de floculación. Los resultados mostraron una

reducción del cloroformo favorecida por el efecto de adsorción del carbón activo y una reducción del 12 % de la dosis de coagulante. Sin embargo la concentración de trihalometanos fue alta debido a la etapa de cloración intermedia aplicada en decantación, por reacción del cloro con la materia orgánica precursora no oxidada. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores (Álvarez-Uriarte et al., 2010; Chen et al., 2007; Roccaro et al., 2014)

El proceso de tratamiento convencional P4 fue el más simple y económico de los estudiados, basado en la preoxidación de la materia orgánica con permanganato potásico, retrasando la dosificación de cloro durante el tratamiento hasta la salida de la planta. A pesar de su simplicidad éste proceso obtuvo resultados satisfactorios, con bajos niveles de trihalometanos en el agua de salida de la planta y en el sistema de distribución; sin embargo el proceso presentó el inconveniente de una elevada dispersión de valores de THMs en el agua del sistema de distribución, sobre todo en verano, además de una acusada proliferación de algas en el decantador (Fig. III.3)

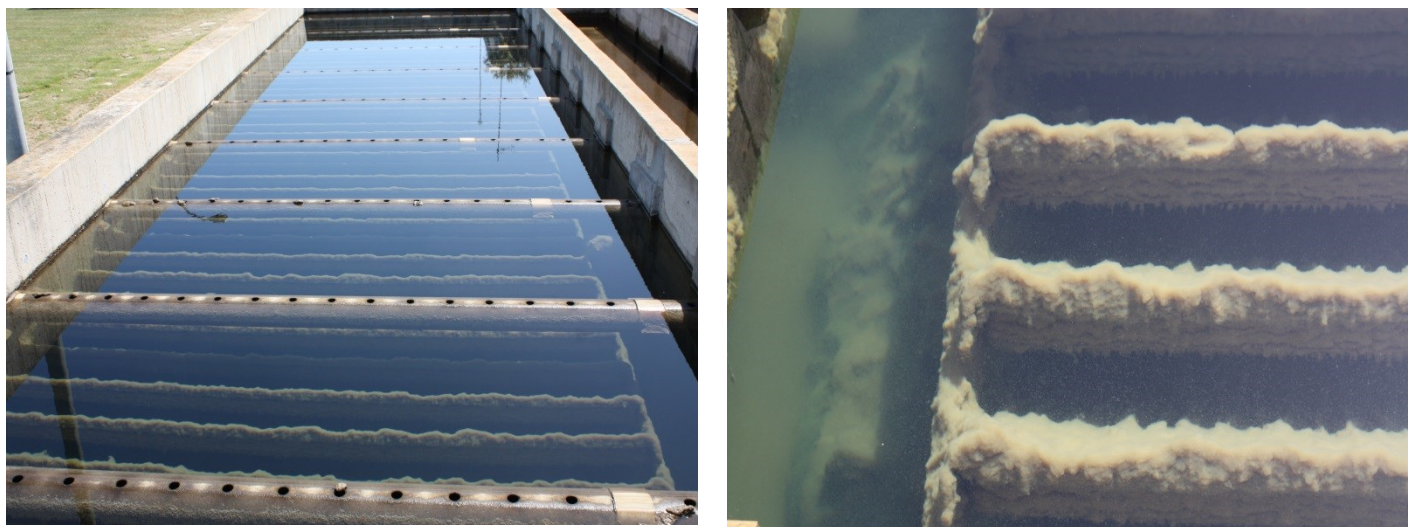


Fig. III.3 Efecto de crecimiento de algas y adherencia de flóculos en lamelas

El proceso de tratamiento convencional con precloración (P1) se empleó en la ETAP de Aljaraque con anterioridad a 2008. Los valores de THMs obtenidos fueron elevados (media/máximo: 112,31/146 $\mu\text{g/L}$) debido a la reacción directa del cloro con los precursores orgánicos del agua bruta de origen durante la etapa de precloración. El proceso P1 no satisface los requisitos reglamentarios del RD 140/2003 ($<100 \mu\text{g/L}$ TTHM a partir de 2009) por lo que no es recomendable su uso.

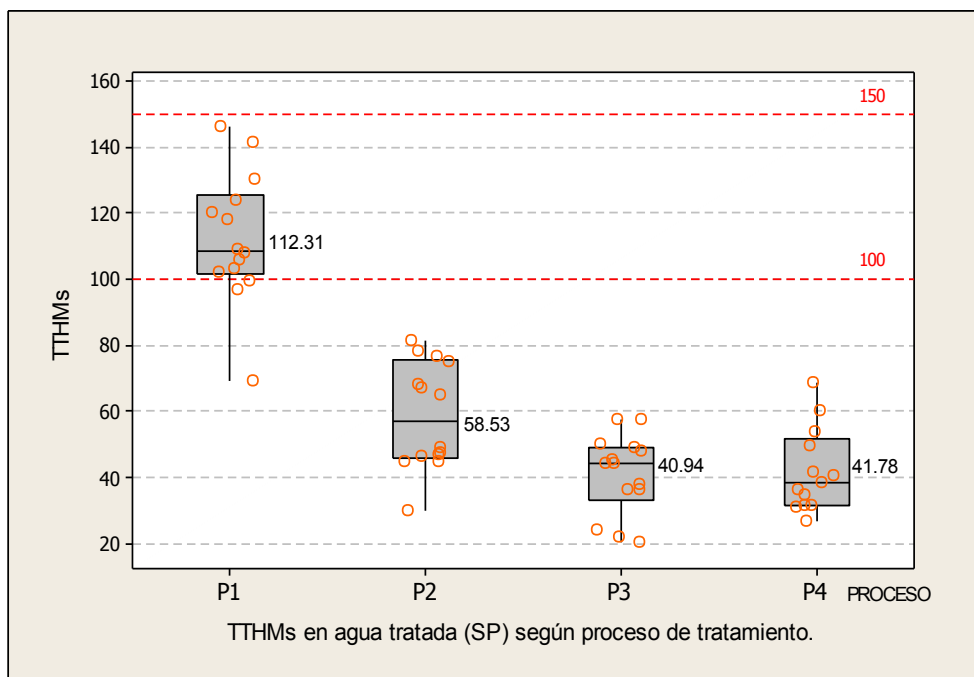


Fig. III.4 THMs en agua tratada en ETAP según proceso de tratamiento
* valor medio de TTHM

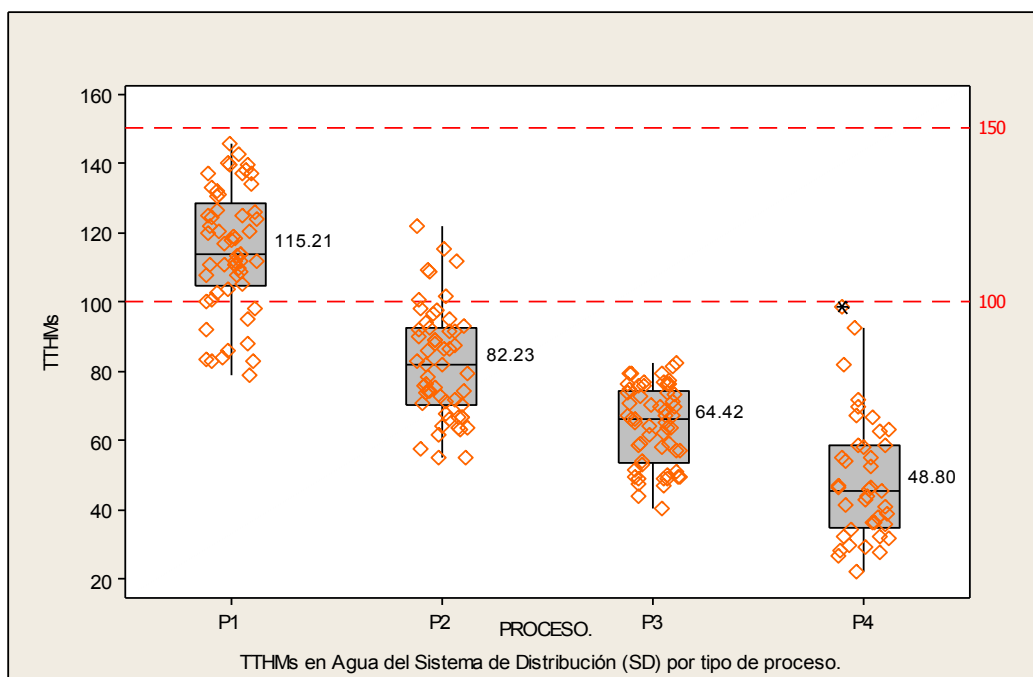


Fig. III.5 THMs en agua del sistema de distribución según proceso de tratamiento
* valor medio de TTHM

El trihalometano predominante a la salida de la ETAP de Aljaraque fue el cloroformo CHCl_3 (TCM) obteniéndose 57,84 $\mu\text{g/L}$ (51,5 %), 23,48 $\mu\text{g/L}$ (56,2 %), 21,31 $\mu\text{g/L}$ (36,41 %) y 14,44 $\mu\text{g/L}$ (35,27 %) en los procesos P1, P4,

P2, and P3, respectivamente. El compuesto bromado predominante en los cuatro procesos estudiados fue CHBrCl_2 (BDCM). Los niveles de CHBr_2Cl (DBCM) en los procesos P1, P2, P3, and P4 fueron 21,91 $\mu\text{g/L}$ (19,51 %), 17,04 $\mu\text{g/L}$ (29,11 %), 12,24 $\mu\text{g/L}$ (29,9 %) y 5,29 $\mu\text{g/L}$ (12,66 %), respectivamente. El bromoformo CHBr_3 (TBM) no fue detectado en el agua con los procesos P1, P2, y P4.

Los menores valores de TCM, BDCM y DBCM se obtuvieron con el proceso P3 siendo el más efectivo para eliminar precursores bromados. Éste efecto es debido probablemente a la capacidad de adsorción del carbón activo granular sobre los grupos alifáticos responsables de la formación de trihalometanos bromados.

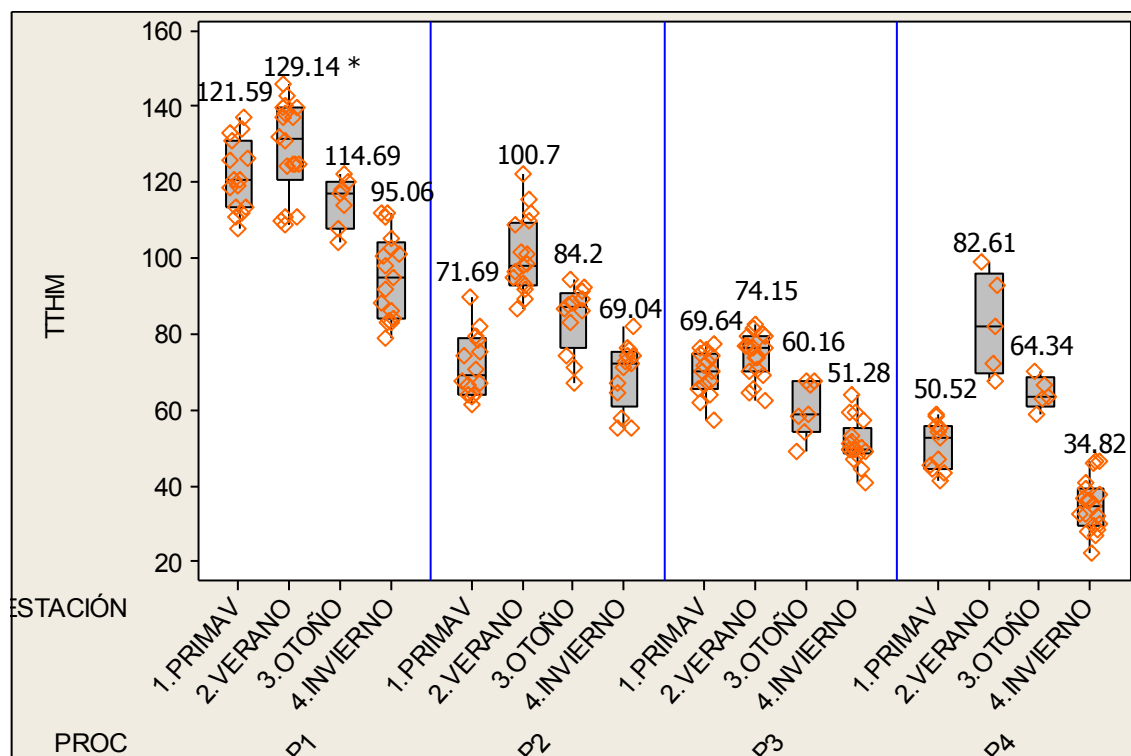
La proporción de especies de trihalometanos formadas durante el sistema de distribución son similares a las del proceso de tratamiento, con valores mas elevados. Los menores valores medios de THMs en el sistema de distribución se obtuvieron con el proceso de tratamiento P4 (48,8 $\mu\text{g/L}$) aunque con mayor dispersión (22,3–98,95 $\mu\text{g/L}$). El proceso con menor variabilidad fue P3 (40,7–82,4 $\mu\text{g/L}$). Se observó un incremento de especies bromadas en el agua del sistema de distribución especialmente con el proceso P3 (48,9 %) debido probablemente al incremento de pH y bromuros en agua por el uso del hipoclorito sódico empleado en desinfección y rechloraciones (Garcia-Villanova et al., 2010; Lin et al., 2014).

3.2 Variación estacional y espacial de trihalometanos

Los contenidos de trihalometanos del agua tratada en ETAPs sufren variaciones a lo largo del sistema de distribución. La formación de trihalometanos puede variar significativamente con la temperatura y con los cambios estacionales de composición de la materia orgánica del agua de origen. Pueden variar además con la distancia entre la planta de tratamiento y el punto de muestreo del sistema de distribución.

En este trabajo se estudió la variación estacional (de invierno a verano) y espacial (entre el agua tratada a la salida de la planta hasta los puntos mas alejados del sistema de distribución) de trihalometanos y su relación con el proceso de tratamiento aplicado en la ETAP. Los resultados mostraron una variación estacional significativa de THMs tanto en el agua tratada como en el sistema de distribución. Los valores medios de THMs medidos en verano en el sistema de distribución fueron entre 1,17 y 1,85 veces superiores a los de

invierno, con temperaturas medias del agua entre 14,3 °C en invierno y 24,7 °C en verano. También se observó la influencia del proceso de tratamiento sobre el ratio de variación estacional. Mientras que el ratio de variación estacional entre verano a invierno fue de 1,21 1,22 y 1,17 en los procesos P1, P2 y P3 respectivamente, se obtuvo un ratio superior (1,85) en el proceso P4. El menor ratio de variación estacional se obtuvo con el proceso P3 (1,17) probablemente por su mayor eficiencia de oxidación de la materia orgánica precursora. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por la mayoría de los autores (Charisiadis et al., 2015; Lee et al., 2013; Scheili et al., 2015; Summerhayes et al., 2011; Uyak et al., 2014) en otras zonas geográficas, aunque algunos autores no han encontrado variación estacional significativa (El-Shahat et al., 1998; Gallard et al., 2002).



Temperatura media del agua (°C) (desviación estándar): 1.primavera 20,37 °C (2,37); 2. Verano 24,7 °C (1,67); 3. Otoño 18,6 °C (3,28); 4. Invierno 14,3 °C (2,22) valor medio de TTHM*

Fig. III. 6 Variación estacional de THMs en agua del sistema de distribución según el proceso de tratamiento.

Se estudió la influencia de la distancia (medida en kilómetros de conducciones) desde la planta de tratamiento a un punto extremo del sistema de distribución, encontrándose una correlación positiva entre la concentración

de THMs y la distancia a la planta de tratamiento, dependiente del proceso de tratamiento aplicado. La formación de trihalometanos en la planta aplicando los procesos P1 a P4 representó respectivamente el 90,1 65,5 58,2 y 69,9% de la concentración de trihalometanos en el extremo mas alejado del sistema de distribución. Según el proceso de tratamiento aplicado, los valores medios de THMs fueron entre 1,1 a 1,7 veces mas elevados en los extremos del sistema de distribución con respecto a la salida de la planta. El menor rango de variación espacial se obtuvo con el proceso P3. El incremento de los trihalometanos con la distancia puede estar relacionado con el tiempo de contacto del cloro. Aplicando el análisis de varianza (ANOVA), en las concentraciones de TTHM en Costa y Norte Andévalo en los cuatro procesos estudiados, se verifican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las medias de concentraciones de TTHM de ambos grupos espaciales.

El incremento de concentración de THM con la distancia puede deberse a diversos factores, especialmente el tiempo de contacto que aumenta en el sistema de distribución; también puede deberse a las sucesivas rechloraciones aplicadas en los depósitos para mantener los valores de cloro residual libre requeridos por la reglamentación.

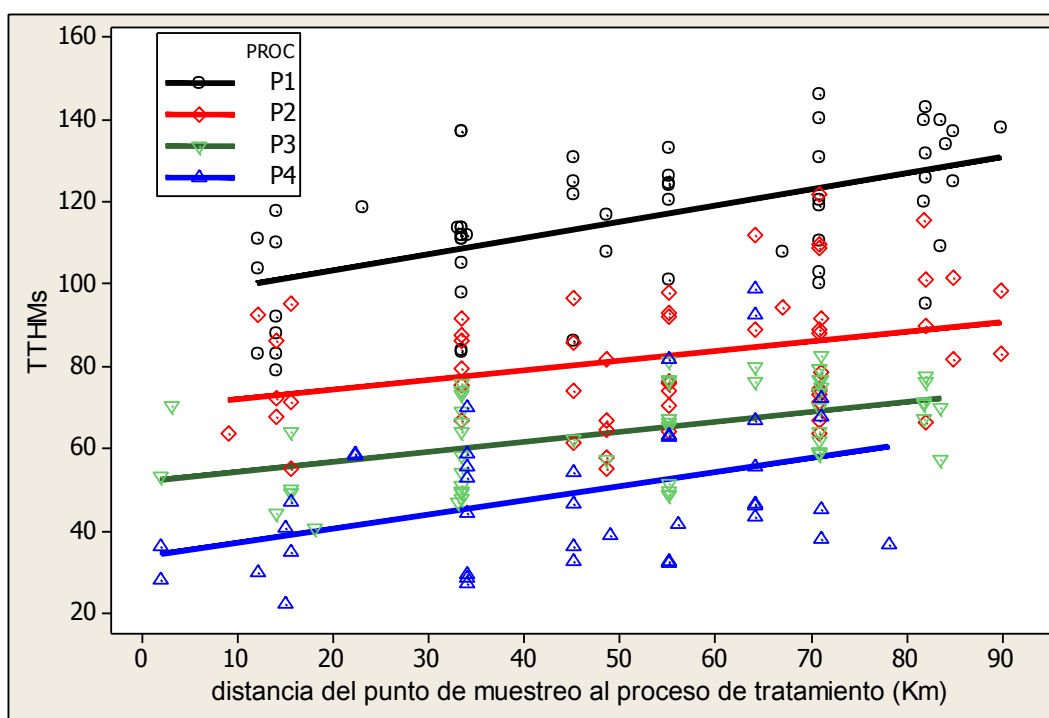


Fig. III.7 TTHM en el sistema de distribución según la distancia a ETAP.

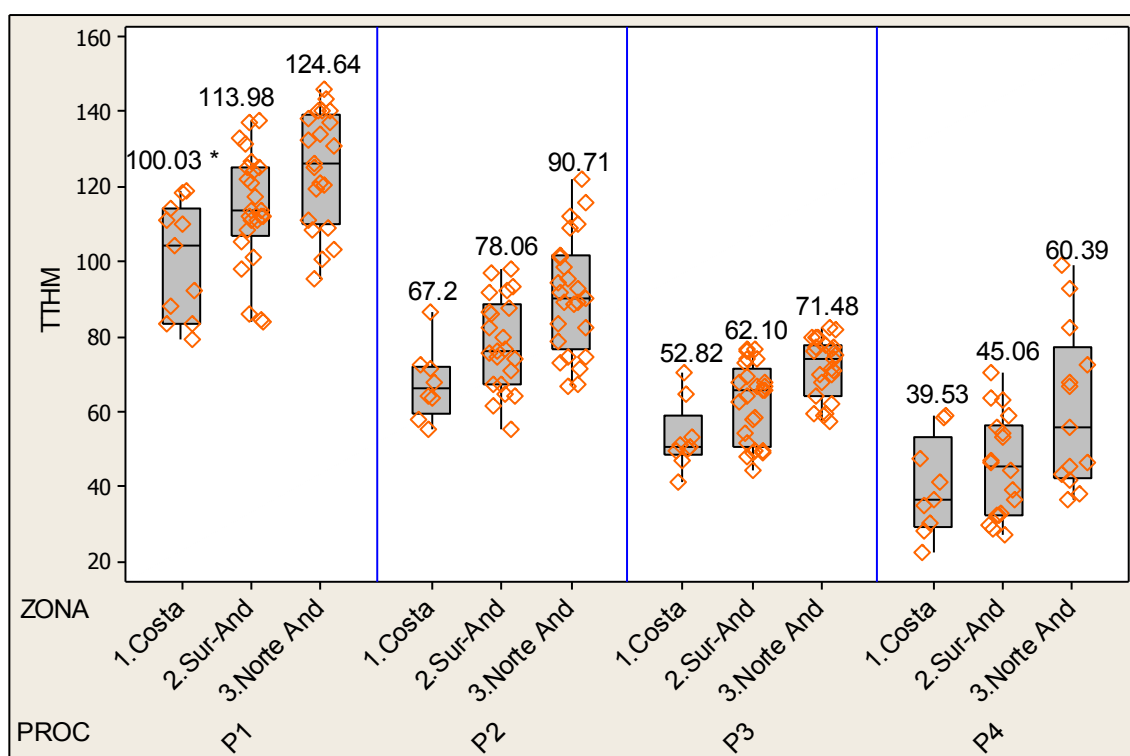


Fig.III 8 Variación Espacial de TTHMs en el sistema de distribución según proceso.

1. Costa. radio 23 km. 2. Sur Andévalo r: 45 km; 3. Andévalo Norte r: 88 km.

* valor medio de TTHM.

3.3 Factores que influyen en la formación de THMs

3.3.1 Influencia de la dosis de cloro aplicada en ETAP

Se evaluó la influencia de la dosis de cloro aplicada en cada proceso de tratamiento y su correlación con la formación de trihalometanos en el agua tratada. En el proceso de tratamiento convencional P1 se aplicó precloración directamente sobre el agua bruta de entrada, con dosis de cloro elevada para mantener el cloro residual libre en el decantador en 0,5 mg/L. Además se aplicó hipoclorito sódico a la salida de la planta para desinfección, antes de la distribución. La dosis media de cloro aplicada en P1 fue de 5,23 mg/L, resultando una elevada concentración de THMs (media 112,31 µg/L THMs).

Con el proceso de tratamiento P2 la materia orgánica se oxidó inicialmente con permanganato potásico evitando la aplicación de cloro en primera etapa de tratamiento, sin embargo se aplicó cloración intermedia en el decantador para prevenir la formación de algas favorecida por el sustrato del carbón activo en polvo, volviendo a añadir cloro a la salida de planta para desinfección. La dosis media de cloro aplicado en P2 fue 4,66 mg/L obteniendo concentraciones de THMs menores que con P1 (P2: media 58,53 µg/L).

En el proceso de tratamiento P3 se empleó ozono para la preoxidación de la materia orgánica a la entrada de planta, añadiendo en decantación una reducida dosis de cloro para evitar la formación de algas y posteriormente a la salida de la planta para la desinfección del agua. La dosis media de cloro empleada en P3 fue 4,63 mg/L obteniendo bajos valores de trihalometanos (media 40,94 µg/L).

Finalmente en el proceso P4 se empleó permanganato potásico para la oxidación de la materia orgánica y se evitó la dosificación de cloro durante el tratamiento, aplicándolo a la salida de planta para desinfección. La dosis media de cloro empleada en P4 fue de 2,63 mg/L obteniendo muy bajos niveles medios de THMs a la salida de planta: 41,78 µg/L.

En los cuatro procesos de tratamiento estudiados se obtuvieron diferencias significativas en la concentración de THMs a la salida de planta con dosis muy similares de cloro, por lo que no se encontró correlación directa entre la dosis de cloro aplicada en la ETAP y la formación de THMs. Sin embargo se observó una gran influencia del punto de dosificación del cloro y del proceso de tratamiento aplicado. Los resultados sugieren que la preoxidación de la materia orgánica con compuestos distintos del cloro, especialmente ozono, así como el retraso de la aplicación del cloro hasta la última etapa del tratamiento, a la salida de la planta, son medidas que pueden contribuir a la minimización de la formación de THMs durante el proceso de potabilización. Así, el proceso P3 con ozonización y GAC generó valores bajos de THMs gracias a la efectiva eliminación de los precursores orgánicos; igualmente el P4 también produjo bajos valores de THMs al retrasar la desinfección con cloro hasta la salida del agua de la planta.

Tabla III.4 Influencia de la dosis de cloro en ETAP

WTP		Dosis de cloro	DOC	TTHM	Oxidación
P1 (N=28)	Media	5,23 (1,03)	3,78 (0,98)	112,31 (19,74)	Pre-cloración
	Min-max	3,09-4,2	2,3-5,8	69,00-146,00	
P2 (N=28)	Media	4,66 (1,25)	3,75 (0,59)	58,53 (16,27)	Pre-KMnO ₄ Inter-clorac.
	Min-max	2,97-6,54	2,7-4,5	29,8-81,40	
P3 (N=28)	Media	4,63 (0,53)	2,93 (0,55)	40,94 (12,10)	Pre-Ozoniz. Inter-clorac.
	Min-max	3,40-5,57	2,2-3,7	20,28-57,6	
P4 (N=28)	Media	2,63 (0,29)	3,98 (0,77)	41,78 (12,60)	Pre-KMnO ₄
	Min-max	2,11-3,25	2,0-4,9	26,6-68,5	

Desviación standard en paréntesis

Dosis de cloro: (mg/L) cloro

DOC (mg/L): Carbono orgánico disuelto en agua tratada

3.3.2 Influencia y correlación de la temperatura, pH, COD y dosis de cloro

En este trabajo se evaluó a escala real la influencia de la temperatura, pH, DOC y dosis de cloro sobre la formación de trihalometanos en un sector del sistema de distribución de la zona de Abastecimiento de ETAP Aljaraque-Andévalo. Se seleccionaron los depósitos de San Bartolomé (D SB), Tharsis (D TH), y Cabezas Rubias (D CR) situados a 34, 55, y 71 km desde la ETAP de Aljaraque, respectivamente. Las muestras se agruparon según la estación del año: (a) HRT tomadas entre Mayo y Octubre, con rango de temperaturas del agua entre 19,3 y 28,7 °C y (b): LRT tomadas en los meses de Enero-Abril, Noviembre y Diciembre, con temperaturas de agua entre 9,1 y 19,3 °C. Los depósitos seleccionados disponen de sistema de reclusión automática mediante medida continua de cloro y dosificación automática que mantiene el cloro en el rango de valores consignado entre 1 y 1,2 mg/L en depósitos y en el rango de valores requerido por la reglamentación (0,2 y 0,8 mg/L Cl) en las redes de distribución hasta el grifo del consumidor.

Aplicando el método de correlación de Pearson se obtuvo baja o nula correlación (r : 0,17-0,23) entre la dosis de cloro aplicada en cada reclusión y la concentración de trihalometanos en el agua de los depósitos seleccionados; sin embargo se obtuvo una clara correlación (r = 0,578–0,865) con la dosis total de cloro aplicado; en consecuencia, en éste trabajo se estableció una nueva variable “dosis acumulada de cloro (D)” como suma de dosis de cloro aplicada desde la planta de tratamiento y en sucesivas reclusiones hasta el punto de muestreo. Se obtuvo una fuerte correlación entre la dosis acumulada de cloro (D) y la formación de THMs en los depósitos del sistema de distribución.

La matriz de correlaciones obtenida se muestra en la Tabla III.5. Se obtuvo una fuerte y positiva correlación (r = 0,649-0,927) entre la temperatura del agua y la formación de trihalometanos con mayor incidencia en el rango de temperaturas elevadas (HRT).

También se encontró una significativa correlación entre el pH del agua y la formación de trihalometanos (r = 0,618-0,880) en los cuatro procesos de tratamiento estudiados, comprobándose incrementos del pH del agua asociado al aumento de la dosis de hipoclorito sódico (r = 0,546-0,925).

Sin embargo, se encontró una moderada o baja correlación de la materia orgánica medida como DOC, con la formación de trihalometanos, aunque se obtuvo buena correlación entre la disminución de DOC con la dosis acumulada

de cloro, obteniéndose mayor correlación en el rango alto de temperatura estudiada ($r = -0.577, -0,741, -0,666$, y $-0,703$ en P1, P2, P3, y P4.) Estos resultados concuerdan con los obtenidos en la mayoría de los trabajos publicados al respecto (Abdullah et al., 2009; Bezerra et al., 2008; Chowdhury et al., 2008; Chowdhury et al., 2009; Doederer et al., 2014; El-Dib et al., 1995; Fooladvand et al., 2011; Toroz et al., 2005; Watson et al., 2015).

Tabla III.5 Matriz de correlación

		HRT				LRT			
		P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
THM-T	r	0,649	0,732	0,817	0,861	0,927	0,751	0,705	0,642
	p	0,022	0,007	0,001	0,001	0,0001	0,005	0,001	0,024
THM-pH	r	0,880	0,805	0,871	0,815	0,618	0,862	0,871	0,746
	p	0,0001	0,002	0,0001	0,001	0,032	0,0001	0,0001	0,005
THM-DOC	r	-0,902	-,626	-0,757	-,656	0,704	-0,578	-0,584	-0,856
	p	0,0001	0,03	0,004	0,021	0,011	0,049	0,046	0,0001
THM-D	r	0,581	0,628	0,677	0,745	0,658	0,578	0,704	0,865
	p	0,047	0,029	0,016	0,005	0,021	0,049	0,011	0,0001
pH-D	r	0,545	0,916	0,925	0,932	0,586	0,891	0,757	0,764
	p	0,047	0,001	0,0001	0,001	0,023	0,0001	0,004	0,004
T-D	r	0,377	0,392	0,643	0,806	0,636	0,337	0,645	0,484
	p	0,226	0,208	0,024	0,002	0,026	0,284	0,023	0,111

r: coeficiente de correlación, p: coeficiente de pearson.

HRT: May,Jun,Jul,Ago,Sep,Oct; LRT: Ene,Feb,Mar,Abr,Nov,Dic.

D: dosis acumulada de cloro en el sistema de distribución

3.3.3 Influencia del tiempo de residencia

Se evaluó la influencia del tiempo de residencia del agua en el sistema de distribución, sobre la formación de THMs. El tiempo de residencia fue calculado a partir del caudal y volumen de agua suministrado a cada núcleo urbano, asumiendo una mezcla completa en los depósitos. Dado que los depósitos estudiados disponen de dosificación automática de cloro, el tiempo de residencia se relaciona con el tiempo de contacto del desinfectante (cloro) con el agua. El sistema de distribución de Aljaraque-Andévalo experimenta en verano una significativa variación estacional del consumo de agua debido a las altas temperaturas y al incremento de la población en la zona costera por el turismo. El aumento de consumo de agua en verano implica disminución del tiempo de residencia en los depósitos del Andévalo y Costa (30,3 y 66% respectivamente) con respecto a invierno, con una menor cantidad de cloro añadido y menor incremento del pH, lo que favorece la disminución de THMs. En oposición a éste efecto, el fuerte aumento de la temperatura del agua en verano requiere una mayor dosis de cloro favoreciendo la elevación de THMs.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los cuatro procesos de tratamiento, se encontró una fuerte correlación del tiempo de residencia con la formación de trihalometanos en los dos grupos estacionales analizados. ($r = 0,882-0,998$).

3.4 Modelos predictivos

Sobre la base de datos analíticos y operacionales obtenidos, se desarrollaron modelos predictivos de formación de trihalometanos en el sistema de distribución por cada proceso de tratamiento. Los modelos fueron desarrollados mediante análisis de regresión múltiple con el software estadístico Minitab-15. Se seleccionaron las variables que obtuvieron diferencias significativas ($p < 0,05$) y que además fuesen susceptibles de una medida directa o indirecta con equipos medidores en continuo “en línea” para una posterior implementación de los modelos en el control remoto de calidad a través de sistemas SCADA. Las variables seleccionadas fueron: Temperatura (T), carbono orgánico disuelto COD, pH (pH) y dosis acumulada de cloro (D). Con objeto de aumentar la capacidad predictiva de los modelos, los valores fueron divididos en dos grupos estacionales según el rango de temperatura del agua (HRT y LRT).

La elaboración de modelos se hizo mediante análisis de regresión múltiple. Se calcularon modelos lineales y no lineales seleccionándose el tipo no lineal logarítmico, según la siguiente ecuación: $y = K (x)^a (z)^b \dots (m)^n$ siendo “y” la variable a modelizar (TTHM), “x,z...m”; las variables explicativas; “a,b,...m” representan los coeficientes estadísticos a estimar y “K” es un término constante. Los modelos obtenidos y los resultados de la validación se muestran en la tabla III.7 y figura III.9 respectivamente

Tabla III.6 Valores medios de TTHM, temperatura (T), pH, DOC, dosis acumulada de cloro (D) y tiempo de contacto (t)

		HRT							LRT					
		L	t	T	pH	DOC	D	TTHM	t	T	pH	DOC	D	TTHM
		km	hora	°C		mg/L	mg/L	µg/L	hora	°C		mg/L	mg/L	µg/L
P1	ETAP Alj	0	0,00	22,07	7,20	3,58	5,54	123,73	0,00	15,53	7,58	3,4	5,39	107,8
	D SB	34	0,93	23,57	7,57	3,57	6,20	126,53	1,22	15,60	7,60	3,43	5,40	108,14
	D TH	55	2,44	24,07	7,65	3,23	6,91	129,01	3,29	16,00	7,63	3,22	6,03	131,98
	D CR	71	7,57	24,13	7,80	3,13	9,36	133,53	9,94	15,97	7,80	3,03	7,53	124,79
P2	ETAP Alj	0	0,00	22,55	7,40	3,47	5,30	43,55	0,00	13,38	7,35	4,03	4,83	56,75
	D SB	34	0,91	24,73	7,67	3,27	6,25	79,17	1,21	12,67	7,55	3,73	5,27	61,40
	D TH	55	2,40	25,07	7,83	3,20	7,06	95,47	3,2	13,17	7,80	3,56	5,83	73,67
	D CR	71	7,53	25,00	8,08	3,05	9,70	89,23	9,91	14,07	7,98	3,00	7,42	72,03
P3	ETAP Alj	0	0,00	25,47	7,30	2,90	4,68	38,43	0,00	13,38	7,28	2,95	4,58	36,82
	D SB	34	0,91	26,57	7,43	2,60	5,48	45,87	1,19	13,67	7,40	2,80	4,43	47,80
	D TH	55	2,39	28,13	7,57	2,40	7,08	61,27	3,15	14,27	7,53	2,63	5,04	53,20
	D CR	71	7,46	27,50	7,77	2,13	9,59	58,93	9,89	16,00	7,80	2,43	6,60	62,57
P4	ETAP Alj	0	0,00	22,93	6,87	3,38	2,78	37,29	0,00	16,83	6,74	4,58	2,48	26,42
	D SB	34	0,90	23,87	6,93	3,10	3,46	53,53	1,19	16,50	6,87	3,84	3,00	27,88
	D TH	55	2,37	24,43	7,15	2,77	4,26	64,73	3,14	17,03	6,88	3,21	3,62	33,53
	D CR	71	7,46	25,07	7,37	2,50	6,58	64,14	9,88	17,77	7,12	2,87	5,13	35,30

ETAP Alj: Agua tratada a salida de ETAP; D SB: Depósito San Bartolomé; D TH: Depósito Tharsis;

D CR: Depósito Cabezas Rubias.

HRT: Rango de temperatura alto: (May,Jun,Jul,Aug,Sep,Oct).

LRT: Rango de temperatura bajo: (Jan,Feb,Mar,Abr,Nov,Dec).

D: Dosis acumulada de cloro.

Tabla III.7 Modelo desarrollado

	<i>K</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>R</i> ²	<i>R</i> ² adj	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>R</i> ² *
P1; HRT	104,71	-0,118	-0,348	-0,0147	0,505	0.939	0.904	0.0001	0.0067	0.891
P2; HRT	4,26x10⁻⁹	2,63	-1,98	-1,10	9,60	0.929	0.888	0.0001	0.0488	0.957
P3; HRT	2,51x10⁻¹²	3,27	-0,555	-0,884	10,9	0.970	0.952	0.0001	0.0251	0.915
P4; HRT	2,69x10⁻⁶	5,33	-0,193	-0,027	0,04	0.864	0.786	0.004	0.0534	0.892
P1; LRT	9,12x10⁻⁵	4,95	-0,288	-0,045	0,413	0.894	0.833	0.002	0.0212	0.891
P2; LRT	1,94x10⁻⁴	0,186	-0,146	-0,863	6,84	0.986	0.979	0.0001	0.0001	0.968
P3; LRT	1,74x10⁻⁷	1,40	0,961	-0,385	7,65	0.804	0.748	0.007	0.0050	0.893
P4; LRT	12,59	0,624	-0,226	0,323	-0,51	0.835	0.741	0.007	0.0361	0.830

Modelo: $TTHM = K (T)^a (DOC)^b (D)^c (pH)^d$

*R*²/*R*² adj: coeficiente de correlación del modelo y coeficiente de correlación ajustado.

p: nivel de significancia.

s: error estandar

*R*²*: coeficiente de correlación entre valores de TTHM medidos y calculados en la validación.

En general los resultados de validación del modelo fueron satisfactorios (*R*² 0,804-0,970 y *R*² entre TTHM medidos y calculados: 0,830-0,968).

Por tanto, el modelo desarrollado puede emplearse como herramienta para la selección del proceso de tratamiento a aplicar según las características del agua de origen y las condiciones estacionales. También pueden emplearse en el control de calidad del proceso, prediciendo la formación de THMs en el sistema de distribución a partir de las variables de calidad y operacionales, lo que permite el ajuste anticipado del proceso de tratamiento, evitando incidencias no deseadas de elevación de THMs. Como ejemplo real, la aplicación del modelo predictivo correspondiente al proceso P3 (ozonización + GAC) sobre variables obtenidas durante el mes de julio obtuvo los valores de 25,6, 45,1, 63,4 y 45,1 µg/L de THMs en los depósitos D SB, D TH y D CR repectivamente. Igualmente aplicando la expresión del modelo P4 sobre las mismas variables se obtuvieron 57,6, 80,9, 105,6 y 89,1 µg/L de THMs en los citados depósitos. Estos resultados sugieren la conveniencia de aplicación del proceso avanzado P3 durante el mes de Julio, a pesar de su mayor coste (4,7€/1000m³) ya que el P4, aunque más económico (2,48€/1000m³) superaría el valor límite reglamentario de THMs en el depósito de Tharsis. El mismo cálculo aplicado a las condiciones y expresiones del mes de noviembre dá como resultado concentraciones similares para los procesos P3 y P4 por lo que en ese caso podría seleccionarse el proceso P4 para tratar el agua durante el mes de noviembre, por su menor coste económico.

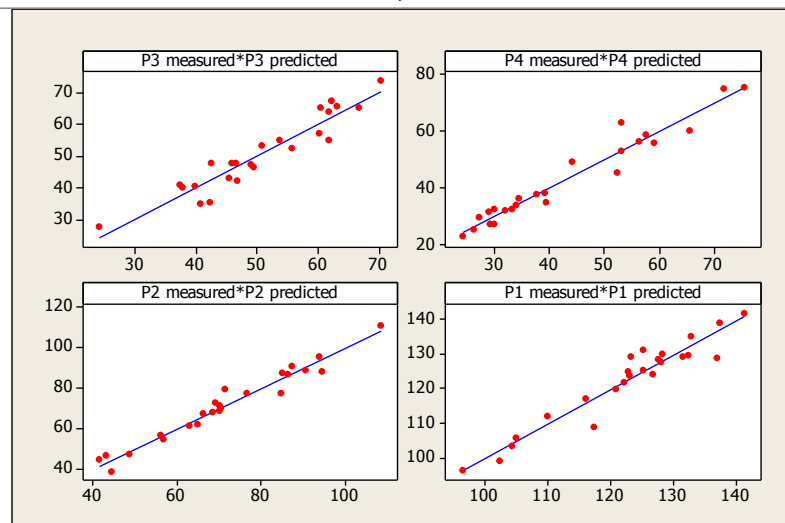
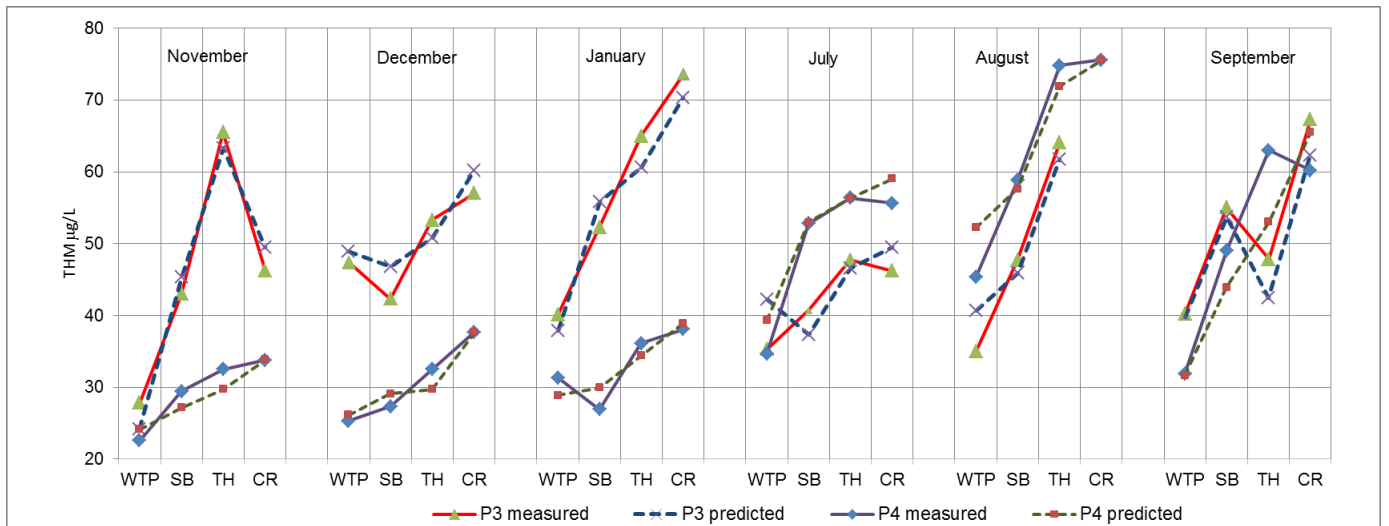


Fig. III.9 Validación de modelos.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha investigado la influencia de cuatro diferentes procesos de tratamiento sobre la formación estacional y espacial de THMs en el agua de un sistema de distribución. Se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se obtuvo una variación estacional significativa en el agua del sistema de distribución. Los valores de TTHM medidos en verano fueron entre 1,17 y 1,85 veces superiores a los de invierno.
- También se encontró una significativa variación espacial, con valores de THMs entre 1,1 y 1,7 veces superiores en los extremos del sistema de distribución con respecto al agua de salida de la ETAP.
- Se encontró una clara dependencia de la variación espacial y estacional con el tratamiento aplicado en la ETAP, según la efectividad de eliminación de la materia orgánica precursora durante el proceso.
- El proceso avanzado P3 (preozonización, CFS, filtración por arena de sílice y GAC) fue el más efectivo y estable, obteniendo los menores valores de THMs así como menor influencia de la variación estacional y espacial. El proceso de tratamiento P4 (preoxidación con permanganato, CFS y filtración por arena de sílice obtuvo buenos resultados con bajos niveles de THMs en el proceso de tratamiento y en el sistema de distribución. Éste simple y económico proceso de tratamiento presentó desventajas de inestabilidad y valores altos de trihalometanos en verano, así como la proliferación de algas en el decantador. El proceso de tratamiento P2 (preoxidación con permanganato, adsorción con carbón activo en polvo, CFS y filtración por arena de sílice) mejoró la sedimentación reduciendo la dosis de coagulante (12%) consiguiendo una buena eliminación de cloroformo; sin embargo los resultados globales fueron inferiores al proceso P3 y al P4. Los valores de THMs obtenidos con el proceso de tratamiento P1 que emplea preoxidación directamente sobre el agua de entrada a la planta fueron muy elevados ($> 100 \mu\text{g/L}$), no siendo recomendable su uso.

- No se encontró correlación entre la dosis de cloro aplicado en la planta de tratamiento y la formación de trihalometanos en el sistema de distribución; sin embargo se encontró una fuerte correlación con la dosis acumulada de cloro (D) o suma de dosis de cloro añadido en la ETAP y las sucesivas etapas de recloración en los depósitos del sistema de distribución. Este efecto no había sido reportado hasta el momento.
- Se obtuvo una significativa y directa correlación de la temperatura, pH y tiempo de residencia del agua con la formación de trihalometanos.
- Se desarrollaron modelos predictivos de formación de trihalometanos por cada proceso de tratamiento, empleando las variables: dosis acumulada de cloro (D) temperatura (T), pH (pH) y materia orgánica (COD) con buenos resultados de predicción frente a los valores medidos.
- Basado en los resultados obtenidos, el proceso P3 con preozonización, CFS, filtración por arena y GAC puede considerarse el más efectivo y estable entre los procesos estudiados. Una buena práctica para minimizar la formación de THMs es la eliminación efectiva de la materia orgánica precursora antes del primer punto de cloración. El uso de modelos predictivos puede ser una herramienta útil para la explotación de las plantas y los sistemas de abastecimiento ya que permite actuar con anticipación sobre los procesos de tratamiento evitando incidencias de elevación de THMs.

REFERENCIAS

- Abdullah, M.P., Yee, L.F., Ata, S., Abdullah, A., Ishak, B. and Abidin, K.N.Z., 2009. The study of interrelationship between raw water quality parameters, chlorine demand and the formation of disinfection by-products. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 34 (13–16), 806-811.
- Álvarez-Uriarte, J.I., Iriarte-Velasco, U., Chimeno-Alanís, N. and González-Velasco, J.R., 2010. The effect of mixed oxidants and powdered activated carbon on the removal of natural organic matter. *Journal of Hazardous Materials* 181 (1–3), 426-431.
- Badawy, M.I., Gad-Allah, T.A., Ali, M.E.M. and Yoon, Y., 2012. Minimization of the formation of disinfection by-products. *Chemosphere* 89 (3), 235-240.
- Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S. and Escaleira, L.A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76 (5), 965-977.
- Charisiadis, P., Andra, S.S., Makris, K.C., Christophi, C.A., Skarlatos, D., Vamvakousis, V., Kargaki, S. and Stephanou, E.G., 2015. Spatial and seasonal variability of tap water disinfection by-products within distribution pipe networks. *Science of The Total Environment* 506–507 (0), 26-35.
- Chen, C., Zhang, X., He, W., Lu, W. and Han, H., 2007. Comparison of seven kinds of drinking water treatment processes to enhance organic material removal: A pilot test. *Science of The Total Environment* 382 (1), 93-102.
- Chowdhury, S. and Champagne, P., 2008. An investigation on parameters for modeling THMs formation. *Global Nest Journal* 10 (1), 80-91.
- Chowdhury, S., Champagne, P. and McLellan, P.J., 2009. Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review. *Science of the Total Environment* 407 (14), 4189-4206.
- D70/2009 de 31 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento de Vigilancia Sanitaria y Calidad del Agua de Consumo Humano de Andalucía. Andalucía., C.d.S.J.d. (ed), BOJA num 73 de 17/04/2009.
- Doederer, K., Gernjak, W., Weinberg, H.S. and Farré, M.J., 2014. Factors affecting the formation of disinfection by-products during chlorination and chloramination of secondary effluent for the production of high quality recycled water. *Water Research* 48, 218-228.

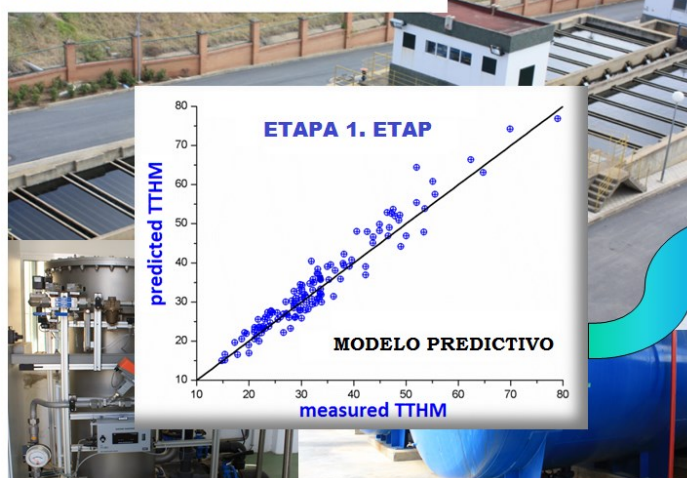
- El-Dib, M.A. and Ali, R.K., 1995. THMs formation during chlorination of raw Nile River water. *Water Research* 29 (1), 375-378.
- El-Shahat, M.F., Abdel-Halim, S.H. and Hassan, G.A., 1998. Evaluation of trihalomethanes in water treatment plants outputs in Cairo, Egypt during 1991 to 1993. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 60 (3), 502-506.
- Fooladvand, M., Ramavandi, B., Zandi, K. and Ardestani, M., 2011. Investigation of trihalomethanes formation potential in Karoon River water, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment* 178 (1-4), 63-71.
- Gallard, H. and Von Gunten, U., 2002. Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Research* 36 (1), 65-74.
- Garcia-Villanova, R.J., Oliveira Dantas Leite, M.V., Hernández Hierro, J.M., de Castro Alfageme, S. and García Hernández, C., 2010. Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins. *Science of the Total Environment* 408 (12), 2616-2620.
- Iriarte-Velasco, U., Álvarez-Uriarte, J.I. and González-Velasco, J.R., 2007. Removal and structural changes in natural organic matter in a Spanish water treatment plant using nascent chlorine. *Separation and Purification Technology* 57 (1), 152-160.
- Lee, J., Kim, E.-S., Roh, B.-S., Eom, S.-W. and Zoh, K.-D., 2013. Occurrence of disinfection by-products in tap water distribution systems and their associated health risk. *Environmental Monitoring and Assessment* 185 (9), 7675-7691.
- Lin, T., Wu, S. and Chen, W., 2014. Formation potentials of bromate and brominated disinfection by-products in bromide-containing water by ozonation. *Environmental Science and Pollution Research* 21 (24), 13987-14003.
- Mercier Shanks, C., Sérodes, J.-B. and Rodriguez, M.J., 2013. Spatio-temporal variability of non-regulated disinfection by-products within a drinking water distribution network. *Water Research* 47 (9), 3231-3243.
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R. and DeMarini, D.M., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and

roadmap for research. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research* 636 (1-3), 178-242.

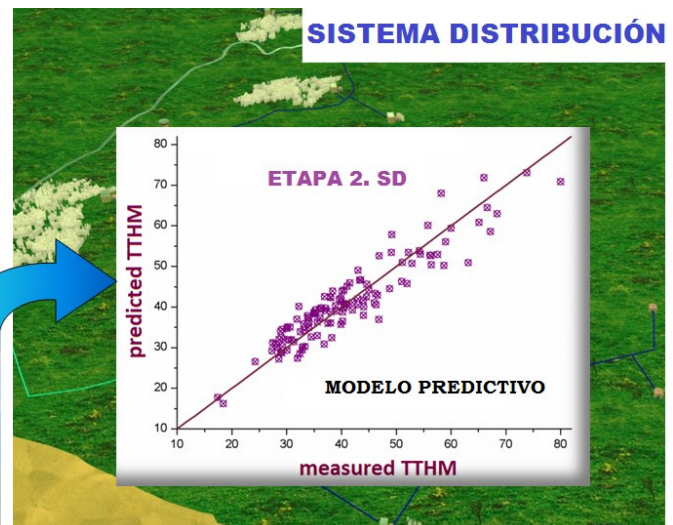
- Roccaro, P., Korshin, G.V., Cook, D., Chow, C.W.K. and Drikas, M., 2014. Effects of pH on the speciation coefficients in models of bromide influence on the formation of trihalomethanes and haloacetic acids. *Water Research* 62, 117-126.
- Rodriguez, M.J. and Sérodes, J.-B., 2001. Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems. *Water Research* 35 (6), 1572-1586.
- Scheili, A., Rodriguez, M.J. and Sadiq, R., 2015. Seasonal and spatial variations of source and drinking water quality in small municipal systems of two Canadian regions. *Science of The Total Environment* 508 (0), 514-524.
- Simard, A., Pelletier, G. and Rodriguez, M., 2011. Water residence time in a distribution system and its impact on disinfectant residuals and trihalomethanes. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 60 (6), 375-390.
- Smith, V.L., Cech, I., Brown, J.H. and Bogdan, G.F., 1980. Temporal variations in trihalomethane content of drinking water. *Environmental Science & Technology* 14 (2), 190-196.
- Summerhayes, R.J., Morgan, G.G., Lincoln, D., Edwards, H.P., Earnest, A., Rahman, M.B., Byleveld, P., Cowie, C.T. and Beard, J.R., 2011. Spatio-temporal variation in trihalomethanes in New South Wales. *Water Research* 45 (17), 5715-5726.
- Toroz, I. and Uyak, V., 2005. Seasonal variations of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City. *Desalination* 176 (1-3), 127-141.
- Uyak, V., Ozdemir, K. and Toroz, I., 2008. Seasonal variations of disinfection by-product precursors profile and their removal through surface water treatment plants. *Science of the Total Environment* 390 (2-3), 417-424.
- Uyak, V., Soyly, S., Topal, T., Karapinar, N., Ozdemir, K., Ozaydin, S. and Avsar, E., 2014. Spatial and Seasonal Variations of Disinfection Byproducts (DBPs) in Drinking Water Distribution Systems of Istanbul City, Turkey. *Environmental Forensics* 15 (2), 190-205.

Watson, K., Farré, M.J., Birt, J., McGree, J. and Knight, N., 2015. Predictive models for water sources with high susceptibility for bromine-containing disinfection by-product formation: implications for water treatment. *Environmental Science and Pollution Research* 22 (3), 1963-1978.

PLANTA TRATAMIENTO ETAP



SISTEMA DISTRIBUCIÓN



CAPÍTULO IV

MODELO PREDICTIVO PARA EL CONTROL DE TRIHALOMETANOS EN ETAPs Y SISTEMAS DE DISTRIBUCIÓN

RESUMEN

Los trihalometanos (THMs) y otros subproductos de la desinfección (DBPs) en agua potable se forman por la reacción del cloro con precursores orgánicos contenidos en el agua bruta de origen, en dos etapas consecutivas y vinculadas que comienza durante el tratamiento de potabilización en la ETAP y continúa en segunda etapa a lo largo del sistema de distribución (DS) por reacción del cloro residual con la materia orgánica no eliminada en el tratamiento o presente en el propio DS.

Según éste criterio, el presente trabajo muestra el desarrollo de un modelo empírico para la predicción de la formación de trihalometanos (TTHM) en el agua tratada en ETAP y seguidamente su evolución a lo largo del sistema de distribución. Con el nuevo modelo desarrollado en dos etapas se pretende profundizar hacia la mejora de la capacidad predictiva de los modelos de formación de DBPs y su adaptabilidad a diferentes escenarios de tratamientos y de condiciones de los sistemas de distribución.

El modelo en dos etapas fue desarrollado mediante análisis de regresión múltiple a partir de datos analíticos de muestras de agua tomadas entre Enero de 2007 y Julio de 2012 en tres diferentes procesos de tratamiento en el sistema de abastecimiento de la ETAP de Aljaraque (Huelva). Seguidamente el nuevo modelo fue validado a partir de nuevos datos analíticos tomados entre Enero de 2011 y Mayo de 2015 en los mismos puntos del sistema de distribución. Los resultados de validación mostraron la no existencia de diferencias significativas entre los valores medidos y calculados por el modelo (R^2 : 0,874, varianza analítica < 17 % verificándose la bondad del modelo).

El nuevo modelo predictivo fue aplicado a tres sistemas de abastecimiento con diferentes procesos de tratamiento y características. Se obtuvieron predicciones aceptables en los tres sistemas de distribución estudiados, comprobándose su adaptabilidad a las condiciones de contorno. Finalmente se comparó la capacidad predictiva del modelo desarrollado en dos etapas con otros modelos seleccionados entre los publicados, mostrando unos resultados satisfactorios.

El trabajo descrito en este Capítulo ha sido enviado para publicación en *Environmental science and pollution research*. “*A two-stage predictive model to simultaneous control of trihalomethanes in water treatment plants and distribution systems. Adaptability to treatment processes*”, Domínguez-Tello, A. Arias-Borrego, Tamara García-Barrera, J.L. Gómez Ariza.

1. INTRODUCCIÓN

En la últimas cuatro décadas la desinfección química del agua potable ha reducido significativamente la incidencia de infecciones de origen hídrico, pero las reacciones de los desinfectantes como el cloro con la materia orgánica natural contenida en el agua de origen produce una mezcla de compuestos indeseables considerados como subproductos de la desinfección, de los que ya se conocen del orden de 800 y el número continúa en aumento. La familia de DBP mas común, la mas estudiada y de la que se tiene mayor evidencias de daños para la salud son los THMs. (Hamidin et al. 2008; Richardson 2003; Richardson et al. 2007).

Las vías de exposición de los DBPs son múltiples, desde ingestión por agua de bebida o cocina, vía dérmica durante el baño o contacto con el agua clorada en piscinas, vía aérea por respiración de aerosoles de agua clorada en piscinas u otras actividades relacionadas con el agua, así como en operaciones de limpieza con cloro u otros desinfectantes. En todos los casos, la exposición crónica a los DBPs puede causar daños para la salud (Siddique et al. 2015). Por ello, algunos DBPs han sido regulados (En Estados Unidos: THMs 80 µg/L, cinco HAAs: 60 µg/L (USEPA 2001); En Europa THMs: 100 µg/L a partir del año 2008 (98/83/EC 1998).

Desde que Since Johannes Rook (1974) descubrió la existencia de THMs en el agua de consumo causada por reacción del cloro con la material orgánica del agua, se han realizado cientos de estudios para determinar los efectos de los THMs sobre la salud y sus mecanismos de formación durante los tratamientos del agua y su evolución a lo largo de los sistemas de distribución. Los primeros modelos para la predicción de THMs y cloroformo en agua fueron publicados en 1983 (Engerholm and Amy 1983). Hasta la fecha se han publicado más de 150 modelos para predecir la formación de DBPs en aguas de consumo, algunos desarrollados a escala de laboratorio y otros en campo a escala real. (Brown et al. 2011; Chowdhury et al. 2009). Los modelos han estudiado los efectos de diferentes parámetros de calidad y operacionales para el control de los DBPs bajo diferentes condiciones ambientales, pero los mecanismos de formación de DBPs son muy complejos por la variación estacional, temporal, heterogeneidad de la materia orgánica e interacciones cinéticas durante la reacción de desinfección con cloro (Kulkarni and Chellam 2010).

La mayoría de los modelos empíricos publicados son específicos del sistema de abastecimiento donde han sido desarrollados, no siendo aplicables en otros sistemas de abastecimiento con procesos y características diferentes. (Elshorbagy 2000). El desarrollo de un modelo matemático con capacidad predictiva de formación de DBPs en diferentes condiciones de calidad del agua, diferentes condiciones de tratamiento y de los sistemas de distribución, es decir de uso general o universal, constituye un reto para los científicos y profesionales del agua de consumo (Lu et al. 2011), como así lo demuestra el elevado número de modelos propuestos en la literatura científica (Golfinopoulos and Arhonditsis 2002).

Recientemente Mayer et al. (2015) evaluaron un gran número de modelos publicados y en general encontraron bajas capacidades predictivas. Según dicho estudio, la mayoría de los modelos se basan en límites específicos relacionados con el agua de origen, los parámetros de calidad del agua y las condiciones de tratamiento utilizando agua tratada con procesos convencionales, coagulada o no tratada. Por ello, la aplicación de dichos modelos se limita a una estrecha gama de escenarios de tratamiento. Por consiguiente, la baja capacidad predictiva de los modelos desarrollados puede deberse a que están basados en conjuntos de datos que no responden a todas las condiciones de contorno posibles. Son pocos los modelos que han incluido las condiciones de los procesos de tratamiento (Badawy et al. 2012; Mouly et al. 2010) llegando a la conclusión de que la formación de DBPs y su variación espacial / estacional depende en gran medida de la eficiencia de eliminación de la materia orgánica natural.

En el trabajo previo realizado por nuestro grupo de investigación (*Capítulo III* de ésta Tesis) se demostró que la mayoría de los THMs se forman durante el proceso de tratamiento por reacción del cloro con la materia orgánica precursora y que posteriormente el cloro remanente o adicionado en las rechloraciones sigue atacando la materia orgánica no eliminada en el tratamiento por lo que se sigue formando THMs a lo largo del sistema de distribución hasta un valor máximo. Dicha reacción está afectada por las condiciones ambientales así como parámetros operacionales y características morfológicas del sistema de distribución. El rango de variación estacional y espacial de THMs depende de la efectividad de eliminación de materia orgánica precursora durante el proceso de tratamiento. Estas conclusiones concuerdan con las obtenidas por otros autores (Badawy et al. 2012; Sadrnourmohamadi and Gorczyca 2015; Summerhayes et al. 2011).

El objetivo del trabajo mostrado en éste *Capítulo* es el desarrollo de un modelo predictivo de formación de THMs con capacidad predictiva en diferentes escenarios de tratamiento y diferentes sistemas de distribución. Para ello, el modelo fue desarrollado en dos etapas (proceso de tratamiento y sistema de distribución) a partir de una base de datos con un amplio rango de valores obtenidos de muestras de agua tratada en la ETAP de Aljaraque con tres diferentes procesos de tratamiento. El modelo se desarrolló mediante análisis de regresión múltiple, validándose con datos analíticos recientes del mismo sistema de abastecimiento, a partir de muestras tomadas en los mismos puntos de muestreo. A continuación el modelo fue aplicado con éxito sobre tres sistemas de abastecimientos diferentes.

Los resultados mostraron una buena adaptación del modelo a los diferentes escenarios de tratamiento con bajos errores de predicción. Por otro lado, en este trabajo se evaluaron diecisiete modelos publicados, analizando comparativamente la capacidad predictiva de la concentración TTHM de cada uno de ellos, en tres escenarios de tratamiento diferentes.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Zona de estudio

Las muestras de agua se tomaron en una campaña de muestreo entre enero de 2011 a mayo de 2015 en cuatro sistemas de abastecimiento de la provincia de Huelva, Aljaraque (SA ETAP ALJ), Lepe (SA ETAP LEP), Riotinto (SA ETAP RTI) y La Palma (SA ETAP LPA) (Fig. IV.1). El agua bruta influente en las respectivas ETAPs tenían diferentes procedencias y diferentes características (Embalse del Chanza, Corumbel y Jarrama). En los cuatro casos la desinfección se realizó con hipoclorito sódico. Las ETAPs de Aljaraque y Lepe abastecen a una población censada de 60.000 y 150.000 habitantes respectivamente. Ambas plantas operaron con dos procesos de tratamiento según la estacionalidad: (a) desde octubre a mayo: pre-oxidación por permanganato potásico (pre-KMnO₄), coagulación/floculación/sedimentación (CFS), filtración a presión por arena (SF), segunda etapa de filtración/adsorción con carbón activo granular (GAC) y desinfección con hipoclorito sódico; (b) desde mayo a septiembre: proceso avanzado, sustituyendo el permanganato en oxidación por ozono (pre-O₃). El sistema de abastecimiento de La Palma abastece a una población censada de 70.000 habitantes y empleó en su ETAP de La Palma un proceso de tratamiento avanzado mediante pre-O₃, CFS, SF, GAC y desinfección. El sistema de abastecimiento de Riotinto abastece a una

población de 20.000 habitantes en pequeñas poblaciones muy dispersas. La ETAP de Riotinto empleó un tratamiento convencional: (pre-KMnO₄, CFS, SF, GAC) y posterior desinfección con hipoclorito sódico. Los cuatro sistemas de abastecimiento estudiados están afectados por variación estacional de temperatura y de población en verano por la influencia del turismo. La Tabla IV.1 muestra las características de los sistemas de distribución estudiados.

Tabla IV.1 Descripción de los sistemas de abastecimientos estudiados

ETAP	Agua (m ³ /d)	Agua bruta Recurso	Proceso de tratamiento	Sistema de distribución	
ETAP Alj	47500	Superficial Embalse Chanza	Pre-KMnO ₄ , CFS, SF, GAC, NaClO 15Jun-15Sep: Pre-O ₃ , CFS, SF, CAG, NaClO	San Bartolomé D SB	D: 3,8 mg/L t _{DS} : 20,4 h
ETAP Lep	86400	Superficial Embalse Chanza	Pre-KMnO ₄ , CFS, SF, GAC, NaClO 15Jun-15Sep: Pre-O ₃ , CFS, SF, CAG, NaClO	Ayamonte D AY	D: 5,1 mg L t _{DS} : 36,97 h
ETAP Rti	8640	Superficial Jarrama	Pre-KMnO ₄ , CFS, SF, GAC, NaClO	Fuente Corcha D FC	D: 2,9 mg/L t _{DS} : 38,7 h
ETAP Lpa	17280	Superficial E. Corumbel	Pre-O ₃ , CFS, SF, GAC, NaClO	Niebla D NB	D: 4,7 mg/L t _{DS} : 62,9 h

Pre-KMnO₄: Preoxidación con permanganato potásico ; Pre-O₃: Preoxidación con ozono. CFS: Coagulación + Floculación + Sedimentación; SF: filtros arena a presión; GAC: Filtración con Carbón Activo Granular (GAC); NaClO: Desinfección con hipoclorito sódico

D SB, D AY, D FC y D NB: Puntos de muestreo en Depósitos de San Bartolome, Ayamonte, Fuente la Corcha y Niebla.

D: dosis acumulada de cloro (dosis de cloro en ETAP + dosis de cloro en recloraciones)

t_{DS}: tiempo de contacto entre la salida de la ETAP y el punto de muestreo en el sistema de distribución.

2.2 Plan de toma de muestras

En el periodo enero de 2011 a mayo de 2015 se realizó una campaña de muestreo con muestras mensuales tomadas en puntos seleccionados en cada sistema de abastecimiento: Agua bruta influente, agua tratada a la salida de ETAP y dos depósitos seleccionados. De esta forma se tomaron 720 muestras, 180 en cada DS estudiado (45 agua bruta, 45 agua tratada ETAP y 90 en depósitos del sistema de distribución). Para asegurar la estabilidad de las condiciones hidráulicas y la representatividad del muestreo se siguió la misma secuencia de muestreo; cada toma mensual se realizó el mismo día de la semana en la primera semana del mes, con la misma ruta y en los mismos puntos de muestreo. Las muestras se tomaron en el grifo de cada punto de

muestreo seleccionado, dejando correr el agua unos cinco minutos antes del llenado para asegurar la representatividad. Fueron tomadas por duplicado en botes de 125 mL de color ámbar, tapón roscado y junta de teflón, completamente llenos sin dejar espacio de cabeza. Previamente en cada bote se añadió 1,5 mL de tiosulfato sódico 0,1 M para eliminar el cloro residual remanente y evitar la evolución de los THMs en el periodo entre el muestreo y su análisis. En el muestreo se incorporaron blancos de contraste con agua milli-Q. Previamente se realizaron medidas in situ de temperatura, pH, turbidez, conductividad y cloro residual libre. El resto de parámetros (COD, UV₂₅₄, bromuros, calcio y THMs se realizaron en el laboratorio. Las muestras fueron transportadas en neveras refrigeradas y almacenadas a 4 °C siendo analizadas en un tiempo máximo de dos días desde su toma; en caso de superar este plazo, las muestras se mantuvieron a -20 °C hasta su análisis. En cada campaña de muestreo se tomaron los datos para el cálculo de las variables operacionales (dosis de cloro en ETAP y recloraciones, caudal de tratamiento, consumos de agua y niveles de almacenamiento de los depósitos).

Durante el periodo de estudio se llevaron a cabo una serie de actuaciones para reducir efectos que pudiesen aportar incertidumbres en la calidad del modelo desarrollado. Así, se realizaron ensayos de Jar-Test semanales para el ajuste de los procesos de coagulación, floculación, sedimentación y oxidación; se controló el proceso de sedimentación para evitar “escapes de flóculos”. Durante el muestreo y en un rango de tiempo mínimo de una semana con anterioridad al muestreo, los valores de calidad de agua tratada en la ETAP tales como Fe, Mn y turbidez se mantuvieron en valores inferiores a 50 µg/L, 10 µg/L y 0,7 NTU, respectivamente. Todo el proceso se mantuvo estable, evitando el muestreo en situaciones de fluctuaciones o incidencias. Para la desinfección en ETAP se empleó hipoclorito a granel almacenado en depósito de poliéster; el hipoclorito empleado en recloraciones fue suministrado en garrafas herméticamente cerradas y con la riqueza en cloro según especificación. La concentración de cloro libre en el hipoclorito sódico almacenado en depósito (150-123 g Cl₂/L) se determinó en cada periodo de muestreo, para el cálculo de las dosis y dosis acumulada. El tiempo de contacto del agua en depósitos fue calculado diariamente en la semana previa al muestreo, considerando el volumen de agua aportada a cada núcleo, asumiendo mezcla completa en el depósito; el tiempo de contacto considerado en el modelo fue el promedio semanal en condiciones de estabilidad.

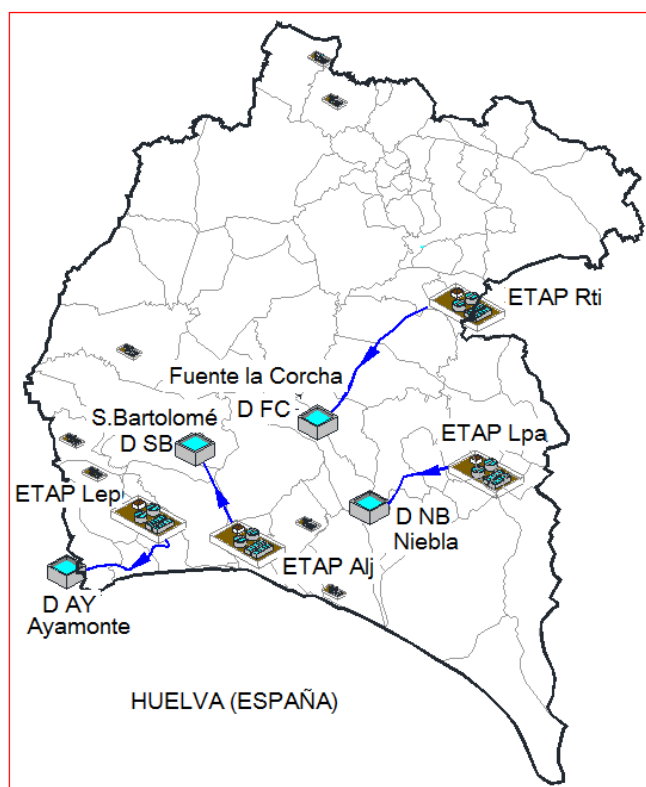


Fig IV.1 Zona de estudio

2.3 Métodos analíticos

El análisis de THMs se realizó mediante HS-SPME y GC-MS empleando un equipo Varian CP-3800 acoplado con espectrómetro de masas Varian Saturn 2000 MS (Varian, Sunnyvale, CA, USA), según el método descrito en el *Capítulo II. Metodología* de ésta Tesis. Brevemente, para la separación cromatográfica se empleó una columna capilar DB-5 ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm (Agilent Technologies) con rampa de temperaturas: 40 °C - 4 min, 10 °C/min hasta 120 °C, 1,5 min y finalmente 25 °C/min hasta 250 °C - 5 min (tiempo: 23,7 min). Inyección en modo split (1:10) por 3 min a 220 °C. El gas portador empleado fue helio a presión constante de 29 kPa y caudal de flujo de 1 mL/min. La detección de masas se hizo en modo scan con m/z 29–300 a 3,5 scans/s. Cada analito fue cuantificado por comparación de su área en relación al patrón con curva de calibración. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LOQ), fueron 1,3, 0,8, 1,1, y 0,9 µg/L and 4,2, 2,5, 3,6, and 3,0 µg/L para CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂, and CHBr₃, respectivamente. Se empleó agua Milli-Q para la preparación de patrones. Se emplearon patrones de referencia certificados suministrados por Sigma-Aldrich (Madrid -España).

Las determinaciones de cloro residual libre, pH, turbidez, temperatura y conductividad de cada muestra se realizaron “in situ” previo a la toma de muestra. El cloro residual libre se midió con fotómetro HANNA HI-93711 con

reactivo DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine) según Standard Method 4500-Cl-G. La turbidez, conductividad y pH se midieron con equipos portátiles convencionales.

El análisis de bromuros se realizó en el laboratorio por cromatografía iónica con equipo Metrohm 861 Advanced compact IC, con supresión química y detector de conductividad. Tras el filtrado por membrana de nylon de 0,45 μm se realizaron los análisis de DOC con analizador TOC-5000 Shimadzu de acuerdo a EPA Standard Method 5310C. La absorbancia UV_{254} se midió con espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 18 con celda de cuarzo de 5 cm normalizando el resultado a 1 cm.

Los análisis de laboratorio fueron realizados en el Laboratorio LQO S.L. con Acreditación ENAC N° 374/LE en la norma UNE-EN ISO/IEC 17025, dentro del Plan de Control analítico de Aguas Potables (PE-23) de GIAHSA, empresa pública gestora del abastecimiento.

En cada muestreo mensual se emplearon blancos de agua milli-Q para la corrección de errores de fondo. Previo al análisis de muestras de cada campaña mensual, se chequeó el proceso analítico mediante recta de calibrado con cuatro patrones estándar de diferentes concentraciones de THMs, verificando la linealidad, recuperación ($\text{RSD} < 9\%$, $\text{R}^2 > 0,990$) y la consistencia de los resultados. Además como paso intermedio entre muestras de las determinaciones de la serie mensual, se introdujeron tres muestras con adición de cada analito en concentración de dos veces el límite de detección. También tras el último análisis de la serie de muestras, se comprobó la no desviación del método mediante la introducción de un patrón.

2.4 Desarrollo y validación del modelo predictivo

En este trabajo se muestra el desarrollo de un modelo predictivo de formación de THMs en dos etapas, el proceso de tratamiento y el sistema de distribución. La formación de THMs se inicia durante el proceso de tratamiento en ETAP (primera etapa) y continúa a lo largo del sistema de distribución (segunda etapa) por reacción del cloro con los compuestos orgánicos precursores no eliminados durante el proceso de tratamiento, así como con los sedimentos orgánicos de las tuberías y depósitos de dicho sistema de distribución. La variación de TTHM en el agua a lo largo del sistema de distribución está influenciada por la concentración de trihalometanos y compuestos orgánicos precursores presentes en el agua tratada, el pH así

cómo las características ambientales, operacionales y morfológicas del sistema de distribución.

2.4.1 Modelo

El modelo se desarrolló utilizando la *base de datos 2* expuesta en el *Capítulo III* de ésta Tesis, sobre 198 muestras de agua tomadas entre enero de 2007 a julio de 2012, en la ETAP de Aljaraque, tres depósitos y redes de su sistema de distribución. Durante la campaña de muestreo la ETAP trabajó con cuatro procesos de tratamiento, tres de los cuales fueron seleccionados para éste estudio. La base de datos empleada abarca un amplio rango de valores de trihalometanos (entre 22,6 y 123,9 $\mu\text{g/L}$), lo que aporta al modelo un amplio alcance. La validación del modelo se realizó con datos recientes obtenidos en la campaña de muestreo realizada entre febrero de 2011 y julio de 2015, en la misma ETAP y el mismo sistema de distribución.

En un completo y reciente trabajo, Ged Evan y su grupo analizaron la capacidad predictiva de aplicación de 87 modelos de formación de DBPs por cloración, publicados en los últimos 30 años, llegando a la conclusión de que los modelos con mayor capacidad predictiva eran los basados en análisis de regresión múltiple en los que se incluían al menos cinco de las siete variables explicativas: DOC, UV_{254} , Br^- , pH, dosis de cloro, tiempo de reacción y temperatura (Ged et al. 2015). Basado en dicho trabajo, las variables directas consideradas inicialmente para el desarrollo de nuestro modelo predictivo fueron DOC, SUVA, UV_{254} , ión bromuro (Br^-), pH, dosis de cloro (d), dosis acumulada de cloro (D), tiempo de reacción (t), temperatura del agua (T) y tres variables combinadas asociadas a la reacción de desinfección: R , R_{DS} y δ , donde R es el producto de las variables: dosis de cloro en ETAP (d), tiempo de reacción (t), temperatura (T) y la absorbancia de UV_{254} en el agua tratada.

De igual forma, la variable compuesta R_{DS} es el producto de las variables implicadas en la formación de TTHM a lo largo del sistema de distribución (etapa 2), que incluye la concentración de TTHM calculada en el agua tratada o efluente (TTHM_{Ef}) y la materia orgánica precursora no oxidada (UV_{254}) a la salida de la ETAP, la dosis acumulada de cloro (D), el tiempo de contacto (t_{DS}) y la temperatura del agua (T_{DS}) en el punto seleccionado del sistema de distribución. Por último, δ es una variable explicativa expresada como la diferencia entre la dosis de cloro añadida en el proceso de tratamiento y el valor de cloro residual libre en el agua tratada, en relación al tiempo de contacto entre los dos puntos (Mouly et al. 2010). Esquemáticamente, la

descripción de las variables consideradas en las dos etapas del modelo predictivo se muestra en la Fig. IV.2.

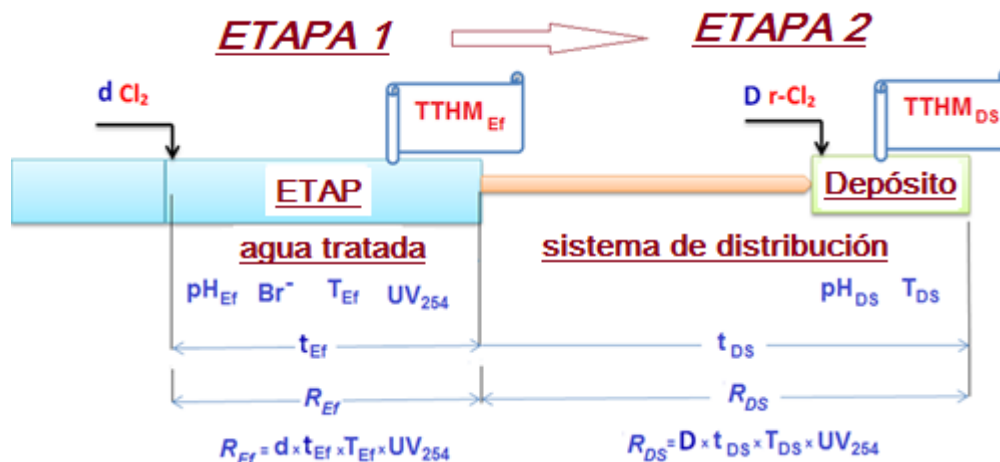


Fig. IV.2 Esquema del modelo

Para la selección de las variables del modelo se ensayaron diversas combinaciones, tomándose aquellas con las que se obtuvieron los mejores resultados estadísticos y la mejor reproducibilidad del modelo, de acuerdo al criterio de R^2 máximo, mínimo error estándar (s) y mínimo C_p Mallows.

El modelo se desarrolló aplicando análisis de regresión múltiple tanto en forma polinómica $Y = K + X_1 b_1 + X_2 b_2 + \dots X_p b_p$ como logarítmica $Y = K (X_1)^{b_1} (X_2)^{b_2} \dots (X_p)^{b_p}$ donde Y es la variable a calcular (TTHM); X_i , $i = 1$ hasta p son las variables explicativas, $b_i = 1$ hasta p representan los coeficientes estadísticos a estimar y K es un término constante.

Para la selección de la mejor opción entre los modelos ensayados, se compararon los valores medidos y los calculados aplicando F-test y T-test de Student's; seguidamente y una vez comprobada la inexistencia de sesgo y la inexistencia de diferencias significativas, se procedió al cálculo del coeficiente de correlación (R^2), la varianza analítica (AV) y el error estándar (SE). Mediante el análisis F-test se determinó la similitud de varianza entre los valores observados y los valores calculados (F-test > 0,05 indica igual varianza; F-test < 0,05: desigual varianza). Con el test T'Student se determinó la similitud entre los valores calculados y medidos, de forma que T'Student < 0,05 indica la no similitud estadística entre los grupos de valores comparados, lo que invalidaría el modelo; por el contrario un resultado del test T'Student > 0,05 sugiere la no existencia de diferencias significativas entre los dos grupos de valores, validando el modelo.

Tras la comprobación de la no existencia de diferencias significativas entre los valores medidos y los calculados por el modelo ($T'Student > 0,05$) se procedió al cálculo de las incertidumbres: SE, AV y coeficiente de correlación (R^2) (Chen and Westerhoff 2010). Tanto AV como SE indican la desviación o incertidumbre de los valores calculados en relación a los datos medidos experimentalmente, R^2 expresa el grado de correlación entre los valores calculados y medidos; finalmente se seleccionó el modelo con mayor $T'Students$, mayor R^2 y menores valores de AV y SE. Además se comprobó la significancia estadística del modelo seleccionado mediante la estimación del coeficiente F de Durbin-Watson (entre 1,5 – 2,5).

2.4.2 Validación del modelo y aplicación en otros sistemas de distribución

El propósito de la validación de un modelo predictivo es la comprobación de la calidad de las predicciones aportadas por el modelo en comparación con los datos medidos experimentalmente. Así, para validar el nuevo modelo en dos etapas se calcularon los valores de $TTHM_{Ef}$ y $TTHM_{DS}$ por sustitución en las expresiones matemáticas del modelo, de las variables medidas en la campaña de muestreo de ETAP Aljaraque y su DS en el periodo enero 2011 hasta de 2015 (35 muestras), comparando a continuación la correlación entre los valores medidos y calculados.

Una vez validado el modelo, se evaluó su adaptabilidad a diferentes procesos de tratamiento y a diferentes condiciones del sistema de distribución; para ello se aplicó a tres diferentes DS (Lepe, La Palma y Rio Tinto). Los valores de TTHM calculados con el modelo se compararon con los valores medidos experimentalmente, evaluando la diferencia mediante el t-test (si $t_{calculado} < t_{tabulado}$: no diferencias significativas), la correlación e incertidumbres. (R^2 , AV, SE).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Variación estacional y espacial de formación de THMs

Las variaciones estacionales de la temperatura y de la calidad del agua de origen provocan variaciones de las concentraciones de DBPs en el agua de abastecimiento. Los cambios estacionales en el consumo de agua, las actividades humanas y los cambios ambientales favorecen tales variaciones (Fokmare and Musaddiq 2001; Karapinar et al. 2014). Por lo tanto, para

mantener una calidad de agua que garantice los objetivos de calidad y el cumplimiento de los requisitos reglamentarios es necesario adaptar y ajustar los procesos de tratamiento según las condiciones estacionales del agua bruta y las características del sistema de distribución. Se han comprobado considerables variaciones estacionales de la calidad del agua potable en muchos sistemas de abastecimiento tanto pequeños como de gran tamaño (Scheili et al. 2015).

En este trabajo se evaluó la variación estacional (invierno - verano) y espacial (salida de ETAP – punto de consumo más alejado) de la formación de THMs en los cuatro DS estudiados (Aljaraque, Lepe, Riotinto y La Palma) durante el período de muestreo. Los resultados se muestran en la Tabla IV.2

Table IV.2 Formación de TTHM. Variación estacional y espacial

	ETAP Alj	D SB	ETAP Lep	D AY	ETAP Rti	D FC	ETAP Lpa	D NB
N	52	45	45	45	40	33	47	40
Total	34,6(12,0)	38,2(7,5)	35,1(8,4)	44,1(11,6)	34,0(12,9)	45,6(16,4)	35,3(11,5)	39,9(13,8)
Oto/Inv	28,2(7,7)	34,1(4,9)	29,8(5,4)	42,6(9,1)	28,4(6,4)	39,0(19,4)	33,3(9,9)	36,5(14,1)
Primav	36,3(5,7)	39,2(2,7)	36,3(5,9)	43,9(12,6)	32,4(9,1)	46,5(15,7)	35,2(12,4)	39,4(13,6)
Verano	39,9(14,4)	41,8(9,3)	39,9(9,9)	46,3(14,9)	39,9(9,9)	50,3(14,3)	38,0(13,1)	44,2(13,4)

Concentración media TTHM (mg/L)

D SB: Depósito de San Bartolomé; D AY: Depósito de Ayamonte; D FC: Depósito Fuente la Corcha; D NB: Depósito de Niebla.

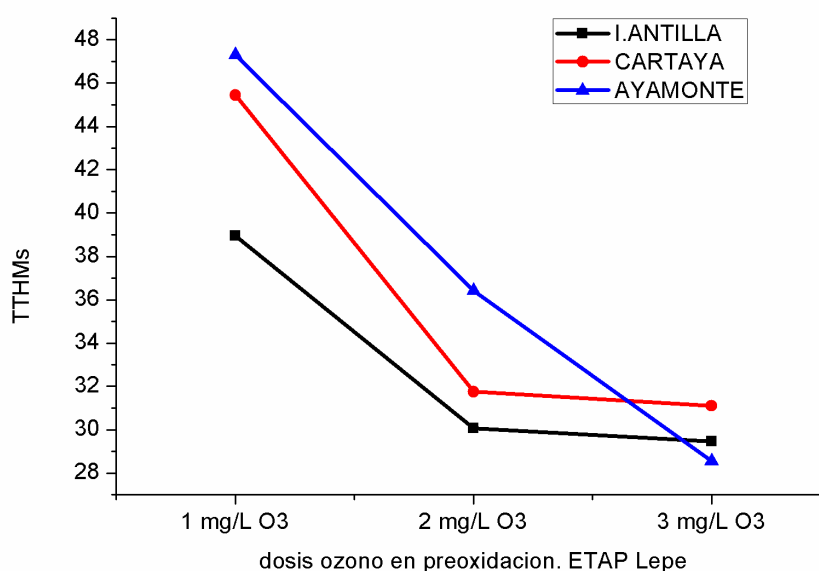
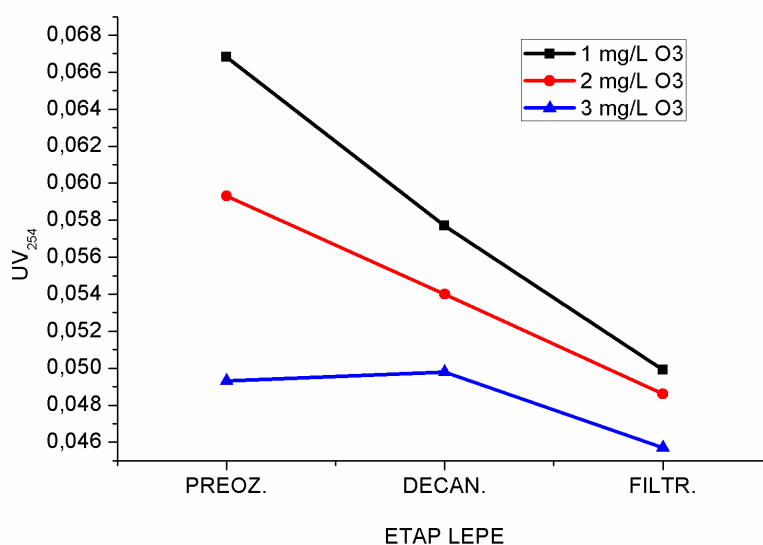
Desviación estándar en paréntesis

Los valores de TTHM más elevados se obtuvieron en verano y en primavera mientras que los más bajos se obtuvieron en otoño/invierno. Los rangos de variación estacional en los sistemas de abastecimiento de Aljaraque, Lepe, Riotinto y La Palma fueron de 1,41, 1,34, 1,41 y 1,15. El rango de variación estacional más bajo se obtuvo en el sistema de abastecimiento de La Palma donde se empleó tratamiento avanzado con ozonización y GAC durante todo el año. Los rangos de variación espacial en los sistemas de distribución Alj, Lep, Rti y Lpa fueron 1,1, 1,26, 1,34 y 1,13 veces la concentración media del agua a la salida de su respectiva ETAP.

3.2 Influencia del proceso de oxidación. Ensayo de ozonización

La materia orgánica natural presente en el agua de origen es el principal precursor de la formación de las DBPs. Los servicios de agua necesitan aplicar tecnología de tratamiento y optimizar los procesos para eliminar los precursores orgánicos y minimizar eficazmente la formación de DBP (Hua et al. 2015).

Para evaluar la influencia del proceso de tratamiento y especialmente del proceso de oxidación sobre la formación de THMs en el sistema de distribución, se realizó un ensayo a escala real en el sistema de abastecimiento de Lepe, variando la dosis de ozono. Durante un periodo de dos meses se tomaron muestras de agua bruta, agua tratada y tres depósitos del sistema de distribución (R1: I. Antilla, R2: Cartaya y R3: Ayamonte). Los resultados se muestran en Fig. IV.3 (A) y (B).



IV.3 Efecto de la ozonización

La formación de trihalometanos durante la ozonización depende tanto de la cinética de oxidación como de la cinética de la halogenación. La transformación de carbono orgánico disuelto durante la ozonización da lugar a una reducción en TTHM (por conversión de fracciones hidrófobas, principales contribuyentes de la formación de TTHM, a fracciones hidrofílicas) (Bond et al. 2014; Galapate et al. 2001; Sadrnourmohamadi and Gorczyca 2015).

En el ensayo realizado se encontró que el incremento de la dosis de ozono (1, 2 y 3 mg/L) disminuye el contenido de DOC (31,2, 32,8 y 38,3%) y TTHM (14, 34 y 48%, respectivamente) en el agua del sistema de distribución. Se comprobó que una mayor dosis de ozono contribuye a reducir el rango de valores de TTHM en el sistema de distribución, reduciendo así el efecto de la variación estacional y espacial, logrando una mayor estabilidad de la calidad del agua de suministro. Este resultado remarca la importancia de considerar el efecto del proceso de tratamiento en el desarrollo de los modelos predictivos de DBPs.

3.3 Efecto de la material orgánica natural

La material orgánica presente en el agua natural de origen actúa como principal precursor de la formación de DBPs. La NOM es una compleja mezcla de compuestos orgánicos heterogéneos que varían en estructura y funcionalidad de un recurso a otro. Por ello se emplean parámetros indirectos como DOC, TOC, UV_{254} y SUVA para controlar y predecir su eliminación a través del tratamiento. (Hua et al. 2015; Matilainen et al. 2011; Reckhow et al. 1990) SUVA es un buen indicador de la formación global de DBPs, pero generalmente la correlación entre SUVA y THMs es pobre debido a que los THMs se producen a partir de diferentes tipos de precursores que incluye a compuestos orgánicos que absorben y otros que no absorben radiación UV a 254 nm. Generalmente NOM con elevados valores de SUVA indica una materia orgánica rica en sustancias húmicas, compuestos hidrofóbicos con elevado peso molecular (Ates et al. 2007; Kitis et al. 2002). Los valores de SUVA de las cuatro aguas brutas empleadas en éste estudio fueron menores de 2, lo que indica bajo contenido en ácidos húmicos y bajo peso molecular de la materia orgánica.

En nuestro estudio se investigó la correlación (test de Pearson) de las variables DOC, SUVA, UV_{254} (Tabla IV.3), encontrándose el mejor resultado de correlación con la variable UV_{254} , por lo que la UV_{254} fue adoptada como variable crítica en el desarrollo del modelo. Se obtuvo una moderada

correlación de la UV_{254} con la formación de TTHM en cada proceso (r : -0,696, -0,365 y -0,704 en TP1, TP2 y TP3, respectivamente), sin embargo la correlación no fue (r : 0,140) en los datos agrupados de los tres esquemas de proceso. La razón de ello puede ser la diferente eficacia de la eliminación de NOM de cada esquema de tratamiento (Badawy et al. 2012).

La UV_{254} varía según el tratamiento aplicado en la ETAP y es un buen indicador del potencial de formación de THMs. Valores elevados de UV_{254} en el agua tratada en ETAP indica una pobre oxidación y un alto potencial de formación de THMs a lo largo del sistema de distribución. Así, la variable UV_{254} se aplicó en las dos etapas del modelo como un significativo indicador de la reacción de formación de THMs.

3.4 Efecto del pH

La concentración de THMs aumenta a pH elevado debido a las numerosas reacciones de hidrólisis que se producen y al incremento de la formación de iones hipoclorito a esos pH, lo que reduce la efectividad de la desinfección con cloro. Por tanto, a valores altos de pH se forman más THMs (Hong et al. 2007; Zimoch et al. 2015). En este estudio se obtuvo una correlación positiva entre el pH y la concentración de TTHM (Tabla 3), tanto en datos globales (r : 0,562) como en los grupos de datos individuales de los diferentes procesos (0,561, 0,874 y 0,877 en TP1, TP2 y TP3, respectivamente). Se obtuvo buena correlación (r : 0,687) entre el pH del agua tratada y los TTHM en el sistema de distribución (etapa 2).

3.5 Efecto de la temperatura del agua

Se encontró una clara correlación de la temperatura del agua con la formación de THMs en todas las zonas de estudio (Tabla IV.3), lo que puede explicarse por el favorable efecto de la temperatura sobre la eficacia de eliminación de materia orgánica durante la oxidación, lo que se confirmó con los resultados obtenidos en los procesos convencionales utilizados en éste estudio, TP1 y TP3 (r : 0,944 y 0,918 respectivamente). Sin embargo, se observó una correlación positiva, pero menos marcada, en el proceso avanzado TP2 (r : 0,220), que coincide con valores bajos de UV_{254} en agua tratada, debido a la fuerte oxidación provocada por la ozonización. A pesar de la clara importancia de la temperatura en la reacción de formación de TTHM, se

encontró una correlación muy pobre (r : 0,162) al aplicar el test de Pearson sobre los datos globales.

Tabla IV.3 Matriz de correlación

Etapa 1				Etapa 2			
TTHM _{Ef}		TTHM _{Ef}		TTHM _{DS}		TTHM _{DS}	
T _{Ef}	r 0,162	SUVA	r 0,094	TTHM _{Ef}	r 0,987	R _{DS}	r 0,749
	p 0,520		p 0,711		p 0,000		p 0,000
pH _{Ef}	r 0,562	d / COD	r 0,414	T _{DS}	r 0,097		
	p 0,015		p 0,050		p 0,701		
COD	r 0,102	δ	r -0,861	pH _{DS}	r 0,687		
	p 0,687		p 0,000		p 0,002		
UV ₂₅₄	r 0,140	$\delta \times T_{Ef}$	r -0,713	t _{DS}	r 0,020		
	p 0,576		p 0,001		p 0,965		
t _{Ef}	r 0,951	d - Cl ₂	r 0,748	D	r 0,881		
	p 0,000		p 0,000		p 0,000		
d	r 0,748	UV ₂₅₄ $\times \delta \times T_{Ef}$	r -0,611				
	p 0,000		p 0,007				
Br ⁻	r 0,757	R _{Ef}	r 0,965				
	p 0,000		p 0,004				
		d-Cl ₂ tT/UV ₂₅₄	r 0,925				
			p 0,000				

3.6 Efecto de la dosis de cloro

Se obtuvo una clara correlación (r : 0,748) de la dosis de cloro empleada en el tratamiento con la formación de trihalometanos (TTHM_{Ef}) en e agua tratada. También se encontró una fuerte correlación (r : 0,881) entre la dosis acumulada de cloro en la ETAP y DS con la formación de THMs en el sistema de distribución (TTHM_{DS}) (Tabla IV.3).

3.7. Efecto de tiempo de contacto

En este estudio se midió el tiempo de contacto (t_{Ef}) en la reacción del cloro con la materia orgánica desde el punto de dosificación de cloro hasta el agua tratada a salida de la ETAP. También se midió el tiempo de contacto en el sistema de distribución, desde la salida de ETAP a diferentes puntos de muestreo en el sistema de distribución (t_{DS}). En ambos casos se obtuvo una fuerte correlación entre el tiempo de contacto t_{Ef} (r : 0,951) y t_{DS} (r : 0,965) con el TTHM_{Ef} y el TTHM_{DS}, respectivamente.

3.8 Efecto del contenido de bromuro

Durante la cloración la concentración de DBPs aumenta con el contenido de bromuro. Esto se debe a que el ion bromuro puede ser oxidado por el cloro para producir ácido hipobromoso (HBrO) que reacciona con la NOM con más capacidad de sustitución que el HClO. Por tanto, al aumentar el contenido de bromuro en el agua, aumentan las especies bromadas de halometanos, disminuyendo las cloradas. La masa atómica del bromo es mayor que la del cloro, por lo que la formación de DBPs aumenta más significativamente con el aumento del bromuro (Bougeard et al. 2010; Hong et al. 2013; Watson et al. 2015).

En el presente estudio se obtuvo correlación (r : 0.657) entre el contenido de ión bromuro en agua tratada, con $TTHM_{Ef}$. Se observaron picos de bromuro en el agua bruta que no siempre son neutralizados durante el proceso de tratamiento, lo que puede causar elevaciones de TTHM en el sistema de distribución. La variable bromuro fue incluida en el modelo por su importancia, a pesar de su bajo contenido en la aguas ensayadas.

3.9 Variables de la reacción

La formación de TTHM se comporta como una reacción de primer orden con respecto a la dosis de cloro y a los precursores de ácidos húmicos. Por lo tanto, la formación de TTHM puede formularse en función de la concentración de THMFP (precursor de ácido húmico), cloro residual, tiempo de reacción y temperatura de reacción (Li and Zhao 2006). Siguiendo este criterio, se estableció la reacción variable R_{Ef} como indicador indirecto de la reactividad de la materia orgánica con cloro en el agua tratada en la planta. R_{Ef} representa el producto de la dosis de cloro, el tiempo de contacto, la temperatura del agua y la absorbancia UV_{254} medida en agua tratada a la salida de la planta. Utilizando el test de Pearson (Tabla IV.3), se obtuvo una fuerte correlación (r : 0,965) entre R_{Ef} y $TTHM_{Ef}$. De forma similar, R_{DS} representa el producto de la dosis de cloro, el tiempo de contacto, la temperatura del agua y la absorbancia de UV_{254} medida en agua tratada ($R_{DS} = D \times t_{DS} \times T_{DS} \times UV_{254}$). Se obtuvo una fuerte correlación (r : 0,749) entre R_{DS} y $TTHM_{DS}$.

La concentración de TTHM en el Sistema de distribución fue inversamente proporcional a la variable δ . Se obtuvo buena correlación de las variables δ , $\delta \times T$ y $UV_{254} \times \delta \times T$ con $TTHM_{EF}$ (-0.861, -0.713 y -0.611 respectivamente). Sin embargo esas variables no fueron seleccionadas en el modelo propuesto aunque los resultados del coeficiente de regresión el y error

estándar obtenido en el modelo fue bueno, (R^2 : 0,789-0,878) (19,7-14,9), ya que obtuvo peores resultados que la variable R , que se seleccionó para el modelo.

3.10 Desarrollo del modelo

Después de verificar el efecto de las diferentes variables sobre la formación de trihalometanos en las dos etapas así como su significancia estadística y sus correlaciones, se seleccionaron las variables explicativas a incluir en el modelo. Entre las posibles combinaciones de variables (pH_{Ef} , d , t_{Ef} , T_{Ef} , Br^- , UV_{254} , R_{Ef} , δ , δT), fueron seleccionadas las variables pH_{Ef} , Br^- and R_{Ef} , al obtenerse con ellas los mejores resultados de reproducibilidad del modelo: R^2 : 0,948, SE: 8,67 y Cp Mallows: 4,0 (Tabla IV.4).

Table IV.4. Opciones de modelos

	Var	R^2	R^2_{adj}	Cp Mallows	SE	pH_{Ef}	d	t_{Ef}	T_{Ef}	Br^-	UV_{254}	R_{Ef}	δ	δT
A	2	0,935	0,927	5,3	8,70	x						x		
B	3	0,948	0,936	4,0	8,67	x				x		x		
C	5	0,962	0,945	5,2	9,10	x	x	x	x		x			
D	6	0,962	0,942	7	9,43	x	x	x	x	x	x			
E	3	0,878	0,852	4,0	14,9	x			x				x	
G	3	0,789	0,744	4,0	19,7	x				x				x

R^2 , R^2_{adj} : coeficiente de correlación del modelo y coeficiente correlación ajustado;
SE: error estándar; t_{Ef} : tiempo de contacto; T_{Ef} : temperatura; d : dosis de cloro;
 $R_{\text{Ef}} = d \times t_{\text{Ef}} \times T_{\text{Ef}} \times \text{UV}_{254}$; $\delta = (d - \text{Cl}_2) / t_{\text{Ef}}$

Tabla IV,5, Evaluación estadística de modelos de TTHM

Etapas	Modelo predictivo	formación de TTHM en ETAP	N	F-test	T-test	R ²	R ² adj	SE	AV
Etapas 1	TTHM _{Ef} = 98,5 – 10,3 pH _{Ef} + 6,90 R _{Ef}		33	0,89	0,98	0,935	0,927	8,70	13,9
	TTHM _{Ef} = 1230,26 (pH _{Ef}) ^{-1,84} (R _{Ef}) ^{0,470}		33	0,62	0,88	0,894	0,880	9,48	15,5
	TTHM_{Ef} = 165 – 21,3 pH_{Ef} + 0,232 Br⁻ + 5,84 R_{Ef}		33	0,91	0,99	0,948	0,936	8,67	13,6
	TTHM _{Ef} = 12022,64 (pH _{Ef}) ^{-3,6} (Br ⁻) ^{0,299} (R _{Ef}) ^{0,389}		33	0,67	0,89	0,914	0,896	9,08	14,3
Etapas 2 Modelo predictivo de TTHM en DS									
	TTHM_{DS} = 14,9 + 1,01 THM_{Ef} + 0,20 pH - 0,104 R_{DS}		33	0,87	0,90	0,976	0,971	6,08	9,9
	TTHM _{DS} = 4,1115 (THM _{Ef}) ^{0,914} (pH _{DS}) ^{-0,13} (R _{DS}) ^{-0,147}		33	0,86	0,87	0,948	0,936	6,47	10,6
				F value		Durbin			
						Watson			
TTHM_{Ef} = 165 – 21,3 pH_{Ef} + 0,232 Br⁻ + 5,84 R_{Ef}				126,9		1,74			
TTHM_{DS} = 14,9 + 1,01 THM_{Ef} + 0,20 pH - 0,104 R_{DS}				122,7		1,62			
$R_{EF} = (d \times t \times T \times UV_{254})$; $R_{DS} = (D \times T_{DS} \times t_{DS} \times UV_{254})$									

Se evaluaron diferentes opciones de modelos (lineales y logarítmicos) teniendo en cuenta las combinaciones de variables obtenidas en el análisis estadístico y la exactitud de las predicciones con respecto a los valores medidos. En base a los resultados obtenidos, se seleccionó el modelo lineal. Tabla IV.5. Los resultados de la prueba T de Student fueron $> 0,05$, no mostrando diferencias estadísticas significativas entre los valores medidos y los calculados. La varianza analítica (AV), el error estándar (SE) y el coeficiente de correlación lineal (R^2) fueron: 13,6, 8,67, 0,948 y 9,9, 6,08, 0,9 respectivamente para las Etapas 1 y 2. El nuevo modelo resultó estadísticamente significativo obteniéndose un coeficiente de Durbin-Watson de 1,74 y 1,62 para las Etapas 1 y 2, respectivamente. (rango deseable entre 1,5 y 2,5) (Uyak et al. 2007). Atendiendo a los resultados obtenidos, el modelo seleccionado fue:

$$TTHM_{Ef} = 165 - 21,3 \text{ pH}_{Ef} + 0,232 \text{ Br}^- + 5,84 R_{Ef}$$

$$TTHM_{DS} = 14,9 + 1,01 TTHM_{Ef} + 0,20 \text{ pH} - 0,104 R_{DS}$$

$$\text{donde: } R_{Ef} = d \times t_{Ef} \times T \times UV_{254}; R_{DS} = D \times t_{DS} \times T_{DS} \times UV_{254}$$

Aplicando análisis de la varianza, el modelo resultó estadísticamente significativo ($p < 0,05$). El examen de los residuos estadísticos mostró una distribución normal de los datos eventualmente distribuidos por encima y por debajo de las líneas base y sin tendencias visibles. La aplicación del modelo desarrollado se restringe al rango de las variables de calidad y operacionales que han intervenido en su desarrollo y validación: $TTHM_{EF}$ (22,6–125,5 $\mu\text{g/L}$), COD (1,40-5,09 $\mu\text{g/L}$), UV_{254} (0,017-0,076 cm^{-1}), pH_{Ef} (6,50–7,80), T (10,6-26,6 $^{\circ}\text{C}$), t (0,10-3,25 h), Br^- (D70/2009), d (0,70-5,80 mg/L), $TTHM_{DS}$ (27,3–130,1 $\mu\text{g/L}$), t_{DS} (19,7-30,0 h), D (2,97-6,31 mg/L), pH_{DS} (6.73-7.75).

En el desarrollo del modelo se evitaron aspectos que pudiesen afectar a la calidad de los resultados pronosticados. Así, se evitó la toma de datos en situaciones de inestabilidad del proceso o anomalías. Se descartaron valores de THMs en el sistema de distribución, inferiores a los del agua de origen a salida de planta; éste efecto se observó en depósitos muy alejados de la ETAP, con entrada de agua “en cascada” probablemente debido a volatilización de especies de THMs por air-stripping. Hay que mencionar que la medida de ciertas variables operacionales como el tiempo de contacto y la dosis acumulada de cloro pueden ser fuentes de incertidumbre en el modelo predictivo. También el bajo contenido de bromuro en el agua de origen puede ser fuente de errores al aplicar el modelo en aguas con contenidos superiores, por lo que sería conveniente el ajuste del modelo desarrollado en aguas con concentraciones medias o altas de ión bromuro.

3.11 Validación del modelo

El nuevo modelo predictivo fue validado en el mismo sistema de abastecimiento en el que fue desarrollado (SA ETAP Alj) entre enero 2011 y mayo de 2015 (35 muestras). Durante el periodo de validación la planta operó con tratamiento convencional entre octubre y mayo (pre-KMnO₄, CFS, SF, GAC y desinfección) y tratamiento avanzado entre mayo y septiembre (pre-O₃, CFS, SF, CAG y desinfección). Los resultados de la validación se muestran en la Tabla IV.6. Para evaluar el posible sesgo de los datos se aplicó el t-test comprobando que los valores de $t_{calculada}$ para las dos etapas (ETAP Alj y DS Alj) eran menores que los valores de $t_{tabulada}$ con un grado de confianza del 95% ($p > 0,05$), lo que indicó la inexistencia de sesgo significativo. El análisis de incertidumbre mostró una baja desviación entre valores calculados y medidos. La desviación standard de los errores (SE) en las dos etapas (ETAP Alj y DS Alj) fueron 2,57 y 3,00 respectivamente. El análisis de la varianza (AV) medida como el valor medio del porcentaje de la diferencia absoluta entre valores medidos y calculados por el modelo fueron 7,38% y 7,22% respectivamente. La máxima diferencia entre los valores de TTHM medidos y calculados por el modelo fue de 17 y 12% en las dos etapas respectivas, siendo menor en el DS lo que indica un mejor ajuste en la segunda etapa. El análisis de varianza en la primera etapa (ETAP) obtuvo errores de predicción superiores al 10% en el rango de valores (TTHM: 28,3-56,5 µg/L). Igualmente en la segunda etapa del modelo (DS) el 23% de las predicciones obtuvieron una varianza > 10%. La validación del modelo en dos etapas obtuvo predicciones satisfactorias con R^2 de 0,91 y 0,87 respectivamente. La figura IV.4 muestra gráficamente los valores de TTHM medidos frente a los calculados por el modelo en la planta de tratamiento (etapa 1) y en el sistema de distribución (etapa 2).

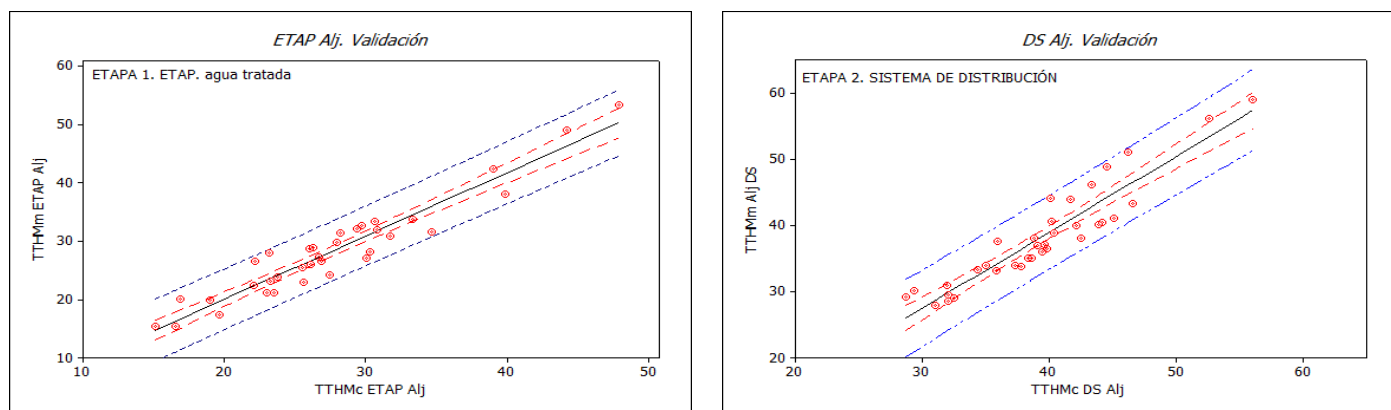


Figura IV.4 Validación del modelo

3.12 Aplicación del modelo en diferentes sistemas de abastecimiento

Con el fin de comprobar la idoneidad del nuevo modelo en dos etapas y su adaptabilidad a diferentes condiciones de contorno, el modelo desarrollado se aplicó en tres sistemas de abastecimiento de agua distintos: Lepe, Riotinto y La Palma con diferencias sustanciales en los procesos de tratamiento, agua bruta de origen y características del sistema de distribución. En las Tablas IV.6 IV.7 y IV.8 se muestran las características de calidad del agua bruta, agua tratada y agua distribuida. Los resultados obtenidos de la aplicación se muestran en la Tabla IV 9. Gráficamente, los valores medidos y calculados para los diferentes sistemas de distribución estudiados se muestran en la Fig IV.5. Para el análisis de los resultados de la aplicación del modelo, se siguió un procedimiento estadístico similar al seguido para la validación.

El análisis de incertidumbres mostró bajas desviaciones entre los valores medidos y los calculados por el modelo en los tres sistemas de abastecimiento estudiados, con SE y AV entre 2,98-4,94 y 6,67-9,80 % respectivamente. Las mayores diferencias entre valores medidos y calculados estuvieron entre 14,0 y 26,6%. La mayor varianza se encontró en ETAP Lpa, coincidiendo con el rango más amplio de valores de TTHM (14,8-64,8 µg/L). Se obtuvo R^2 de 0,82 y 0,96. El nuevo modelo se comprobó globalmente incorporando todos los datos de validación y de la aplicación (Fig. IV.6) obteniendo muy buena capacidad predictiva de TTHM tanto para la primera etapa o ETAP (R^2 : 0,940, SE: 3,18, AV: 7,79%) como en segunda etapa o sistema de distribución (R^2 : 0,87, SE: 4,05, AV: 8,30%).

Tabla IV.6. Calidad del agua bruta influente en ETAPs Aljaraque, Lepe, Riotinto y La Palma

Parámetros	Unidad		AB Alj	AB Lep	AB Rti	AB Lpa
N			53	48	47	52
DOC	mg/L	Med (SD)	5,05 (1,59)	4,62(1,64)	4,02(1,89)	4,64(2,35)
		Min-max	2,34-8,6	1,30-8,01	2,0-10,6	1,8-12,3
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	Med (SD)	0,108(0,078)	0,071(0,047)	0,065(0,052)	0,089(0,133)
		Min-max	0,086-0,328	0,011-0,196	0,014-0,262	0,008-0,428
SUVA	L mg ⁻¹ m ⁻¹	Med (SD)	1,88(2,53)	1,36(0,51)	1,39(0,49)	1,59(0,71)
		Min-max	0,72-3,82	0,58-1,76	0,70-2,45	0,46-3,48
pH	---	Med (SD)	6,94(0,23)	6,98(0,23)	6,83(0,26)	7,26(0,18)
		Min-max	6,50-7,56	6,54-7,68	6,26-7,30	6,50-7,57
Conductividad	µs/cm	Med (SD)	210,16(25,5)	216,3(29,1)	131,1(52,7)	277,5(45,8)
		Min-max	125,0-266,0	196-268	96,0-440	201-409
Turbidez	UNT	Med (SD)	18,97(10,75)	10,27(10,3)	12,33(13,58)	11,9(19,02)
		Min-max	0,70-72,7	2,11-37,2	0,7-51,9	0,5-103
Temperatura	°C	Med (SD)	18,98(3,54)	18,89(2,74)	18,32(3,49)	18,75(3,61)
		Min-max	8,6-25,0	13,0-25,0	8,6-25,8	12,0-25,0
Bromuro	µg/L	Med (SD)	179,0(174,1)	254,1(101,9)	318,2(160,9)	280,3(133,4)
		Min-max	20,0-800	ND-500	ND-700	ND-600
Calcio	mg/L	Med (SD)	9,02(2,26)	10,5(0,446)	7,60(2,14)	24,01(6,80)
		Min-max	5,20-14,19	6,3-15,5	3,30-12,3	7,80-38,85

AB: Agua bruta influente en ETAPs; Desviación estándar en paréntesis

Tabla IV.7 Calidad gua tratada en ETAPs Aljaraque, Lepe, Riotinto y La Palma

Parámetros	Unidad		AT Alj	AT Lep	AT Rti	AT Lpa
N			35	27	28	39
TTHM	µg/L	Med(SD)	28,29(8,3)	33,85(11,05)	37,5(14,3)	35,3(11,52)
		Min-max	15,4-53,4	18,6-62,4	17,3-79,0	15,0-64,6
BDCM	µg/L	Med(SD)	10,05(2,93)	10,81(4,84)	11,45(6,07)	12,9(5,56)
		Min-max	5,0-18,6	ND-19,08	5,4-29,1	6-29,6
DBCM	µg/L	Med(SD)	3,29(3,9)	5,2(5,2)	5,12(3,06)	7,41(6,84)
		Min-max	ND-14,01	ND-18,35	ND-11,5	ND-23,9
TCM	µg/L	Med(SD)	14,94(5,56)	17,42(6,4)	20,9(9,09)	13,65(7,5)
		Min-max	7,6-32	8,0-37,79	8,7-43,8	ND-27,2
TBM	µg/L	Med(SD)	ND	ND	ND	ND
		Min-max				
DOC	mg/L	Med(SD)	3,0(1,84)	2,45 (0,68)	2,53(0,48)	3,06(1,49)
		Min-max	1,5-5,09	1,4-3,91	1,4-3,28	1,5-7,7
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	Med(SD)	0,0299(0,02)	0,0186(0,001)	0,0223(0,006)	0,042(0,043)
		Min-max	0,007-0,076	0,006-0,044	0,012-0,033	0,007-0,191
pH	---	Med(SD)	6,94(0,18)	7,12(0,27)	7,14(0,27)	7,17(0,26)
		Min-max	6,5-7,25	6,68-7,70	6,51-7,50	6,6-7,6
Temperatura	°C	Med(SD)	18,89(0,18)	19,06(2,99)	18,2(4,41)	18,51(3,72)
		Min-max	12,0-25,0	13-24,4	10,6-27,1	12,7-26,5
Bromuro	µg/L	Med(SD)	34,4(19,6)	58,94(32,61)	44,7(18,7)	55,94(34,4)
		Min-max	ND-112	ND-131,8	ND-95,0	ND-176,4
t	h	Med(SD)	0,27(0,05)	1,16(0,70)	2,18(0,89)	2,16(0,72)
		Min-max	0,23-0,43	0,10-2,50	0,80-3,70	1,3-2,5
d	mg/L	Med(SD)	2,73(0,05)	3,42(0,73)	2,88(0,72)	1,32(0,66)
		Min-max	2,1-4,2	1,2-5,46	1,6-4,2	0,7-2,8

AT: Agua tratada en ETAP

Table IV.8 Calidad agua de sistemas de distribución de Aljaraque, Lepe, Riotinto y La Palma

Parámetros	Unidad		R SB	R AY	R FC	R NB
N			35	27	28	39
TTHM	µg/L	Med(SD)	38,19(7,5)	44,18(10,2)	41,1(12,0)	41,89(14,9)
		Min-max	28,0-59,0	30,08-66,6	17,4-68,4	18,4-80
BDCM	µg/L	Med(SD)	12,57(5,3)	14,15(3,75)	15,12(5,79)	11,12(4,7)
		Min-max	5,3-23,2	9,87-23,9	8,0-30,2	ND-22,7
DBCM	µg/L	Med(SD)	5,33(4,6)	6,75(5,67)	9,63(5,9)	
		Min-max	ND-14,9	0-18,34	ND-23,9	
TCM	µg/L	Med(SD)	20,28(6,15)	18,84(8,05)	15,79(8,03)	24,26(14,6)
		Min-max	8,74-35,3	8,56-40,0	ND-31,3	7,43-80
TBM	µg/L	Med(SD)	ND	ND	ND	ND
		Min-max				
pH	---	Med(SD)	7,48(0,67)	7,39(0,69)	7,55(4,2)	7,94(4,2)
		Min-max	6,3-9,0	6,5-9,0	6,5-8,6	7,0,0-8,98
Temperatura	°C	Med(SD)	19,6(3,7)	19,09(3,09)	19,32(4,2)	18,73(4,3)
		Min-max	13-25,8	14-25,4	12,3-28,0	11,8-26,8
t	h	Med(SD)	20,37(1,9)	36,96(9,2)	38,7(3,5)	62,1(4,9)
		Min-max	19,0-26,3	22,0-58,0	30-46,0	50,0-70,0
D	mg/L	Med(SD)	3,77(0,75)	5,09(1,52)	2,95(0,72)	4,69(0,89)
		Min-max	2,7-6,0	1,68-8,4	1,7-4,5	3,0-6,0

R SB: Depósito de San Bartolomé.

R AY Depósito de Ayamonte.

R FC Depósito de Fuente La Corcha.

R NB: Depósito de Niebla.

Los resultados obtenidos mostraron buena adaptabilidad del modelo a las condiciones de contorno en los tres sistemas de abastecimiento aplicados, a pesar de sus diferentes aguas origen, procesos de tratamiento y características de los sistemas de distribución.

Tabla IV,9 Validación y aplicación del modelo en dos etapas

	N	R ²	R ² adj.	SE	AV	AVmax	t _{value}	t _{critical}
Modelo en dos etapas. VALIDACIÓN								
ETAP Alj	35	0,912	0,91	2,57	7,38	17,0	0,72	2,032
D SB	35	0,874	0,87	3,00	7,22	12,1	0,48	2,032
Modelo en dos etapas. APLICACIÓN								
ETAP Lep	27	0,965	0,963	2,98	7,68	15,8	0,53	2,056
D AY	27	0,884	0,879	3,67	7,05	14,0	0,65	2,056
ETAP Rti	28	0,964	0,963	3,17	6,67	18,3	0,78	2,052
DS FC	28	0,954	0,952	4,02	7,27	16,0	0,57	2,052
ETAP Lpa	38	0,918	0,916	3,76	8,91	26,6	0,49	2,021
DS NB	38	0,825	0,820	4,94	9,80	26,6	0,90	2,042
GLOBAL ETAP	128	0,940	0,939	3,19	7,79	26,6	0,49	1,980
GLOBAL DS	123	0,874	0,873	4,05	8,30	26,6	0,56	1,980

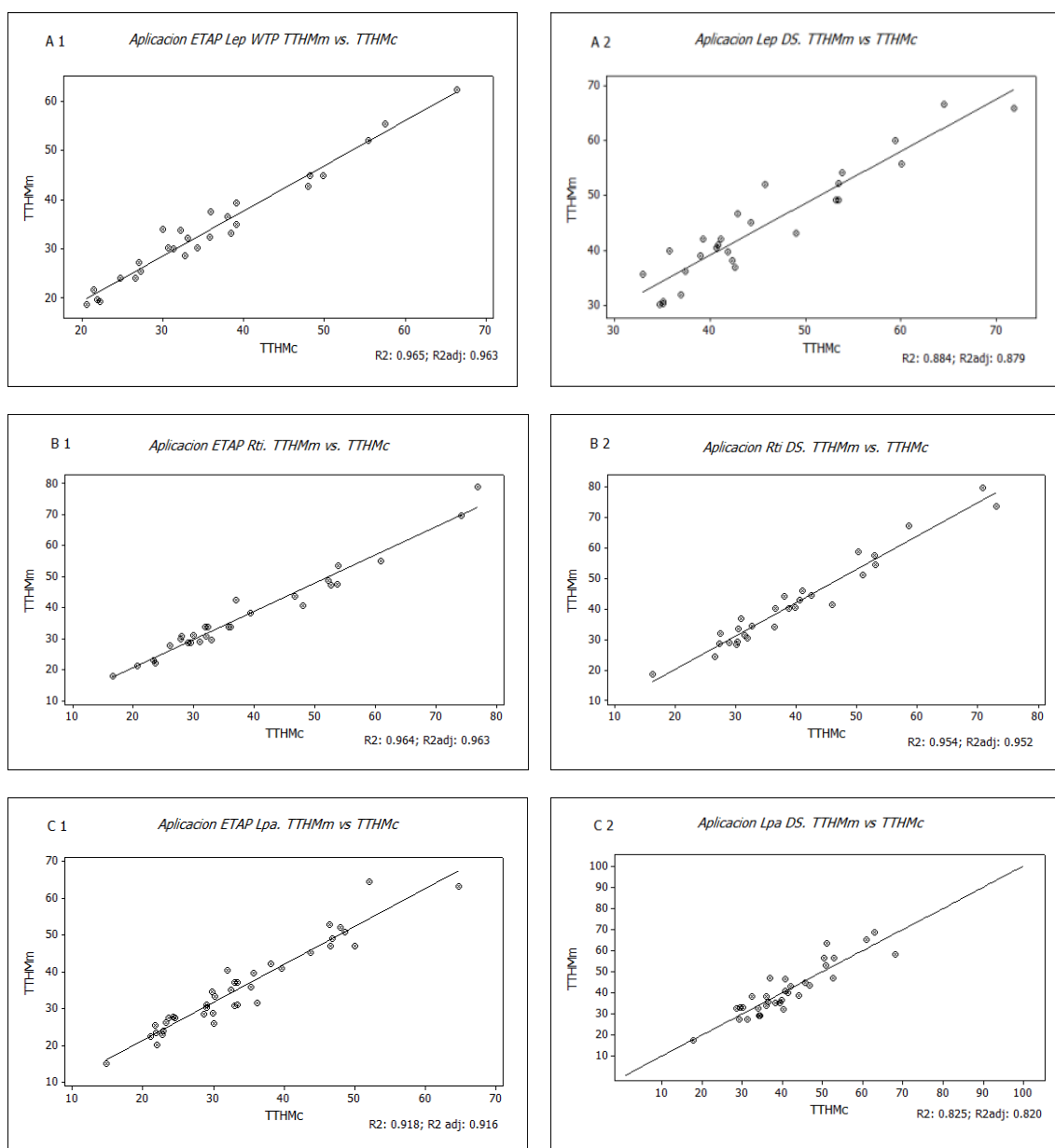


Fig. IV.6. Aplicación de modelo predictivo en dos etapas. TTHMs medido vs. calculado

3.13 Comparación de la capacidad predictiva de diferentes modelos según el proceso de tratamiento

La mayoría de los modelos empíricos de formación de DPBs publicados están basados en datos de calidad de agua, tratamientos y condiciones específicas del sistema de distribución. En consecuencia introducen rangos de valores específicos relativos a las condiciones de contorno, no pudiendo ser aplicados en otras situaciones reales con condiciones diferentes (Amy et al. 1987). A lo largo de éste trabajo se ha mostrado que el proceso de tratamiento es un factor crítico que debe tenerse en cuenta en el desarrollo de modelos predictivos, sobre bases de datos que contemplen diferentes escenarios de tratamiento. Para demostrar la influencia del proceso de tratamiento sobre la exactitud y aplicabilidad de los modelos predictivos de THM, se realizó un estudio comparativo de la eficiencia predictiva de diecisiete modelos publicados.

Se ejecutaron las expresiones matemáticas de los diferentes modelos sobre los valores de las diferentes variables obtenidas en las bases de datos de la ETAP de Aljaraque, con los tres procesos de tratamiento (TP1, TP2 y TP3), donde TP1: precloración con proceso de tratamiento convencional, TP2: proceso de tratamiento avanzado con pre-ozonización, cloración intermedia, filtración y GAC; TP3: proceso de tratamiento convencional con oxidación por permanganato potásico y desinfección con cloro. Los resultados de TTHM obtenidos de los diferentes modelos se compararon con los valores medidos. Para el análisis estadístico comparativo entre modelos se emplearon los coeficientes SE, AV and R^2 . Los modelos evaluados se muestran en la Tabla IV.10 y los resultados obtenidos en la Tabla IV.11

De los diecisiete modelos predictivos evaluados, siete obtuvieron una buena capacidad de predicción de TTHM con un solo proceso de tratamiento, especialmente el proceso convencional con precloración (TP1), sin embargo se obtuvieron errores elevados con otros procesos de tratamiento. Entre ellos, los modelos M11, M7, M3, M2 y M13 obtuvieron bajos errores de predicción, M14 y M4 errores moderados.

Siete modelos (M5, M15, M16, M8, M10, M6 y M9) satisfacen las condiciones de contorno de dos procesos de tratamiento simultáneamente, obteniendo predicciones aceptables para TTHM con el proceso de tratamiento avanzado TP2 y el TP1 convencional. El modelo M10 obtuvo el mejor resultado con el proceso convencional de pre-cloración y valores aceptables con el proceso convencional con permanganato. El modelo M12 obtuvo baja capacidad predictiva con los tres procesos de tratamiento estudiados.

De los diecisiete modelos estudiados, sólo dos (M1 y M17) obtuvieron predicciones aceptables de niveles de TTHM para los tres procesos de tratamiento. El M17 obtuvo los mejores resultados globales de capacidad predictiva en los tres modelos de tratamiento estudiados (SE: 18,66 AV: 27,36 y R^2 : 0,86). Los resultados de predicción con el modelo M1 también fueron buenos, pero con errores relativamente mayores.

El nuevo modelo desarrollado en este trabajo proporciona claramente los mejores resultados, con buena capacidad predictiva individual en cada proceso de tratamiento (SE: 7,97 6,37 y 11,51%, AV: 4,99%, 12,13%, 25,06% en TP1, TP2 y TP3 respectivamente), así como buena capacidad predictiva global (SE: 8,88, AV 16,63% y R^2 : 0,94) (Fig. IV.7)

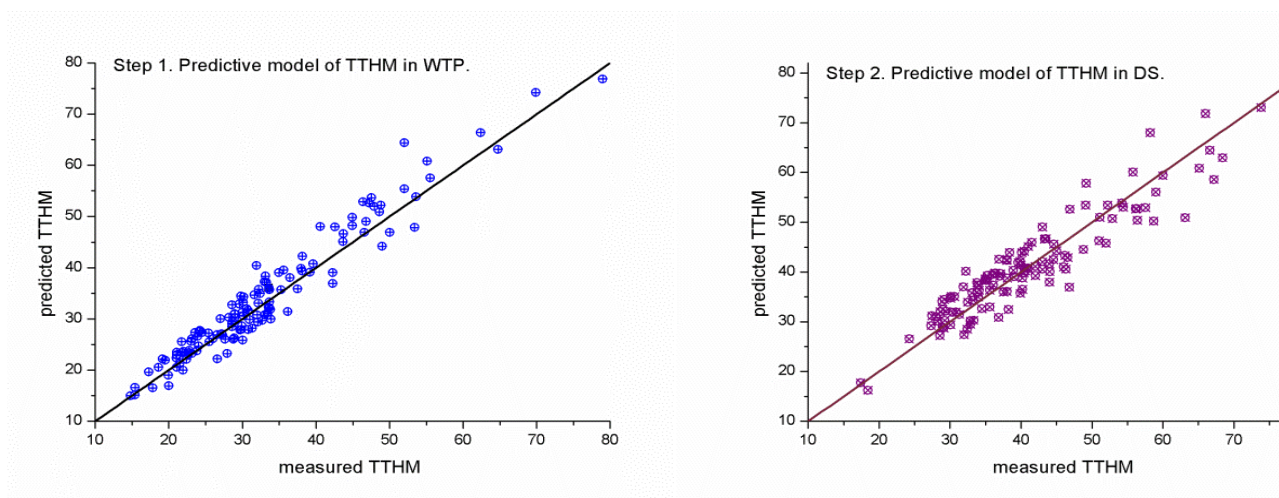


Fig. IV.7 Modelo predictivo en dos etapas, aplicación global sobre tres sistemas de abastecimiento.

Table IV. 10 Modelo predictivos de TTHM evaluados

Nº	Modelo (TTHM)	Tratamiento	Ref
M1	$TTHM = 10^{0.518 (COD)^{0.801} (Cl_2)^{0.261} (Br^-)^{0.223} (t)^{0.264}}$		(Amy et al. 1998)
M2	$TTHM = 10^{-1.385 (COD)^{1.098} (Cl_2)^{0.152} (Br^-)^{0.068} (T)^{0.609} (pH)^{1.601} (t)^{0.263}}$	(agua bruta)	(Amy et al. 1998)
M3	$TTHM = 0.044 (COD)^{1.030} (t)^{0.262} (pH)^{1.149} (Cl_2)^{0.277} (T)^{0.968}$		(Rodriguez et al. 2000)
M4	$TTHM = 16.9 + 16.0 (TOC) + 3.319(Cl_2) - 1.135(T) + 1.139(t)$	Charlesbourg	(Sérodes et al. 2003)
M5	$TTHM = 21.2 + 2.447(Cl_2) + 0.499(t)$	Sainte Foy	(Sérodes et al. 2003)
M6	$TTHM = 0.012 (COD_{UV_{254}})^{0.47} (D)^{0.48} (T)^{1.10} (pH)^{2.38} (t)^{0.35}$		(Sohn et al. 2004)
M7	$TTHM = 11.967 (TOC)^{0.398} (T)^{0.158} (Cl_2)^{0.702}$	Estambul. Buyukcekmece ETAP: Aer., pre-Cl ₂ , CFS-SF Desinfección.	(Toroz and Uyak 2005)
M8	$TTHM = 10^{-0.038 (Cl_2)^{0.654} (pH)^{1.322} (t)^{0.174} (SUVA)^{0.712}}$	Estambul Turkey: Terkos ETAP: Conv.Proc.; pre-Cl ₂ Buyukcekmece ETAP: Conv.Proc.; pre-Cl ₂ ; Omerli ETAP: Conv.Proc; pre-O ₃ .	(Uyak et al. 2007)
M9	$TTHM = 10^{-1.375 (t)^{0.258} (D/DOC)^{0.194} (pH)^{1.695} (T)^{0.507} (Br^-)^{0.218}}$	Cloración del agua en Dongjiang River (Hong Kong)	(Hong et al. 2007)
M10	$TTHM^2 = -471.11 + 0.48(t)^2 + 1856.07(Br^-)^2 + 404.38(D)^2$		(Semerjian et al. 2009)
M11	$TTHM = -51.408 + 8.449 (COD) + 13.529(Cl_2) + 2.997(pH) + 0.803(T) + 0.504(t) + 0.141(d-4.447)(T-15.03)$	Sistema de abastecimiento de Ontario	(Chowdhury et al. 2010)
M12	$TTHM = e^{3.875 (TOC_{Ef} UV_{Ef})^{0.328} (Br+1)^{3.334} (Cl_2)^{0.151} t^{0.314}}$	Mills ETAP. Ajuste pH, preO ₃ , CFS, SF, D. Desinfección: Cl ₂ NH ₃	(Lu et al. 2011)
M13	$TTHM = 1.58 (UV_{254} TOC)^{0.38} (Cl_2)^{1.14} (t)^{0.6} T^{0.5} (pH-2.6)^{0.96} Br^{0.6}$	ETAP Siouf ; Alejandría. Proceso convencional	(Abdullah and Hussona 2013)
M14	$TTTHM = 0.0072 pH^{2.60} T^{0.396} t^{0.475} TOC^{1.397}$	New York. Departamento salud pública USEPA	(Mukundan and Van Dreason 2014)
M15	$TTHM = 33.436(pH)^{0.062} (T)^{0.069} (RCl_2)^{-0.048} (t/60)^{0.018} (TOC)^{0.079} (UV_{254})^{0.045}$	ETAP: Maithon, Dhanbad, Raniganj, Barrackpore, y Ranchi. Conv.Proc; pre-Cl ₂	(Kumari and Gupta 2015)
M16	$TTHM = 4,527(t*60)^{0.127} (Cl_2)^{0.595} (TOC)^{0.596} (Br/1000)^{0.103} (pH)^{0.66}$	ETAP Zai. Este de Amman	(Semerjian et al. 2009)
M17	$TTHM = 10^{-6.777 (TOC)^{1.171} (pH)^{4.469} (Cl_2)^{1.765}}$	ETAP Tampin: Proceso convencional ; CFS, SF Desinf.	(Abdullah et al. 2003)

Table IV.11. Comparativa de la capacidad predictiva de modelos según el proceso de tratamiento

		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	n.m.
TP1	SE	20,54	11,09	7,85	22,03	69,63	10,15	7,25	29,59	77,38	2,69	7,21	29,88	87,88	17,83	77,46	33,50	23,52	7,97
	AV	11,98	7,63	4,43	12,91	49,24	16,83	4,04	20,62	54,60	1,63	4,28	16,45	59,17	10,38	54,77	22,80	15,44	4,99
	R ²	0,44	0,45	0,82	0,80	0,46	0,79	0,89	0,369	0,558	0,98	0,98	0,33	0,13	0,44	0,23	0,49	0,83	0,82
	Min (cal)	95,2	101,1	100,3	90,6	47,6	90,9	103,7	85,2	35,8	108,8	103,4	122,3	164,1	115,1	40,0	75,0	78,2	101,8
	Max(cal)	117,5	124,4	130,9	112,6	49,1	122,8	118,2	91,4	51,0	125,2	118,6	165,2	241,4	143,4	41,4	109,5	126,0	123,3
	Differ,	-27 a	-14 a	-3 a	-30 a	-63 a	-10 a	-11 a	-30 a	-70 a	-2 a	-9 a	-5 a	33 a	-8 a	-68 a	-40	-24	-5 a
	Rango%	5	11	15	5	-53	10	0	18	61	-5	0	30	116	28	61	a-27	a-3	10 %
TP2	SE	22,00	29,89	37,98	38,75	7,05	25,10	36,15	14,50	14,73	42,65	36,62	40,57	48,81	37,05	11,22	10,33	8,09	6,37
	AV	44,52	54,51	65,27	78,24	11,26	20,52	74,64	27,91	29,66	88,81	75,67	83,20	86,26	70,44	19,30	18,62	15,69	12,13
	R ²	0,40	0,48	0,59	0,50	0,62	0,33	0,30	0,40	0,38	0,38	0,49	0,10	0,58	0,20	0,55	0,67	0,49	0,76
	Min (cal)	58,5	54	50,7	72,7	43,2	36,0	74,0	55,1	88,3	89,2	77,05	72,4	58,2	60,5	37,4	30,4	35,0	41,5
	Max(cal)	73,6	92,7	107,6	97,1	46,9	91,0	92,3	67,6	96,2	96,2	92,6	95,3	127,4	105,1	40,0	64,0	52,8	58,4
	Differ.,	23 a	13 a	12 a	32 a	-15 a	-18 a	55	15 a	-43	62 a	62 a	52 a	22 a	33 a	-28 a	-36 a	-27 a	-3 a
	Rango%	79	88 %	96 %	139 %	12 %	66	a109	66 %	a-33	119	109	134	132	132	-3	17	-4	35 %
TP3	SE	26,77	45,98	54,0	54,43	10,11	35,23	30,84	17,04	22,09	18,75	30,72	60,81	11,82	72,871	10,01	15,06	20,63	11,51
	AV	57,24	102,08	120,65	122,83	17,84	42,83	69,25	35,91	46,61	42,00	68,63	133,19	19,35	159,78	17,38	27,58	40,15	25,06
	R ²	0,73	0,54	0,17	0,71	0,59	0,31	0,10	0,59	0,51	0,75	0,21	0,63	0,41	0,43	0,87	0,30	0,47	0,77
	Min (cal)	55,5	70,4	83,9	77,5	39,8	18,1	69,9	48,8	59,3	16,2	67,4	76,6	27,2	86,1	40,4	37,8	22,2	28,4
	Max(cal)	80,1	104,2	111,5	120,8	43,1	29,1	82,8	65,8	70,6	31,3	79,9	129,4)	47,8	149,9	43,5	67,3	31,2	46,4
	Differ,	-6 a	37 a	62 a	32 a	-24 a	-53 a	29 a 96 %	-9 a	-53	-69	27 a	30 a	-42	101 a	-31	-3 a	-49	-7 a
	Rango%	100	162 %	194 %	216 %	11	24		65 %	a-33	a-22	101	224	a18	275	a14	77	a-29	29 %
TOT	SE	23,26	32,30	38,39	41,52	40,82	20,36	27,75	21,42	47,23	26,95	27,21	45,59	58,44	48,31	45,56	22,03	18,66	8,88
	AV	44,17	67,95	80,93	86,37	20,41	30,03	61,86	30,01	42,08	56,28	62,11	98,29	58,70	102,08	24,70	23,81	27,36	16,63
	R ²	0,68	0,46	0,38	0,12	0,59	0,88	0,41	0,80	0,52	0,60	0,86	0,42	0,83	0,13	0,40	0,65	0,86	0,94

TTHM rango medido (Min – Max): TP1: (103,29 – 125,19); TP2: (40,7 - 55); TP3: (26,9 – 58,8).

TP1:Proceso de Tratamiento Convencional: Pre-Cl₂, CFS, SF, Desinfección Cl₂.

TP2:Proceso de Tratamiento Avanzado: Pre-O₃, CFS, SF, GAC, Desinfección Cl₂

TP3:Proceso de tratamiento Convencional: Pre-KMnO₄,CFS, SF, GAC Desinfección Cl₂.

4. CONCLUSIONES

- Se desarrolló un modelo predictivo de formación de trihalometanos en dos etapas (ETAP y DS), con buena capacidad predictiva y buena adaptabilidad a diferentes escenarios de tratamientos, calidad de agua y características de sistemas de distribución. El modelo en dos etapas desarrollado predice con errores bajos, la formación de TTHM en el proceso de tratamiento y en el sistema de distribución de agua.
- Este modelo es el primero que vincula las concentraciones de THMs en el agua del sistema de distribución con la efectividad del proceso de tratamiento aplicado en ETAP. Por ello puede ser una herramienta útil para el control de los procesos, permitiendo actuar con anticipación para evitar situaciones de elevaciones de THMs en el grifo del consumidor.
- Se comprobó que una eficaz oxidación en ETAP contribuye a reducir el rango de valores de TTHM en el sistema de distribución, reduciendo así el efecto de la variación estacional y espacial, logrando una mayor estabilidad de la calidad del agua de suministro. Este resultado remarca la importancia de considerar el efecto del proceso de tratamiento en el desarrollo de modelos predictivos de DBPs.
- Se comprobó el efecto de la variación estacional y espacial en la zona de estudio, con rangos de variación estacional entre 1,15 y 1,41 y de variación espacial entre 1,1 y 1,13. Los rangos más bajos de variación estacional y espacial se obtuvo en un sistema de abastecimiento con tratamiento intensivo de oxidación por ozonización.
- En este trabajo se ha verificado que los procesos de tratamiento tienen una gran influencia en la capacidad predictiva de los modelos de TTHM lo que sugiere la conveniencia de incluir los efectos de los tratamientos en las bases de datos para elaboración de modelos predictivos de DBPs.
- La estrategia de desarrollo de modelos predictivos de DBPs en dos etapas utilizando datos de diferentes procesos de tratamiento puede contribuir a mejorar la adaptabilidad de futuros desarrollos de modelos a diferentes condiciones de contorno.

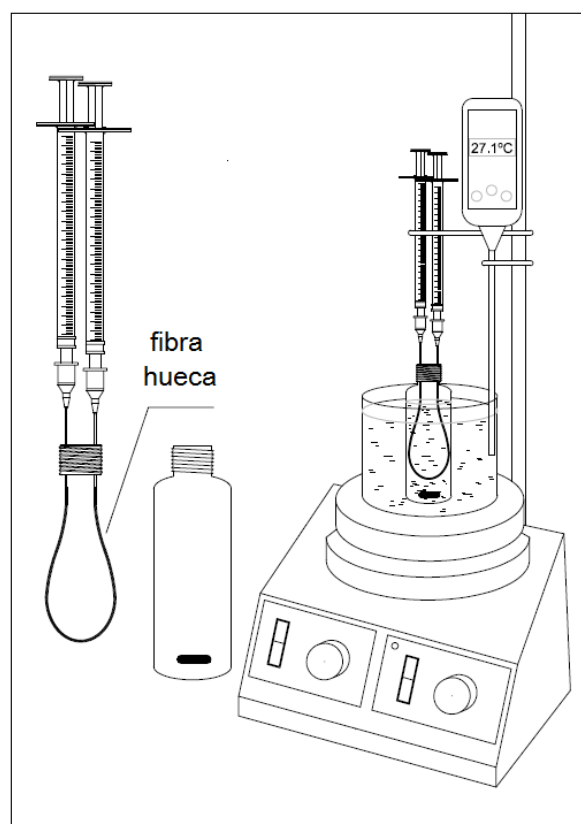
REFERENCIAS

- 98/83/EC DW (1998) Council Directive 98/83/CE of 3 November on the Quality of Water Intended for Human Consumption.
- Amy G, Chadik P, Chowdhury Z (1987) Developing models for predicting trihalomethanes formation potential and kinetics Journal / American Water Works Association 79:89-97
- Amy G, Siddiqui M, Ozekin K, Zhu H, Wang C (1998) Empirically based models for predicting chlorination and ozonation by-products: Trihalomethanes, Haloacetic Acids, Chloral Hydrate, and Bromate US-EPA Report number CX 819579
- Ates N, Kitis M, Yetis U (2007) Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA-correlations with SUVA and differential UV spectroscopy Water Research 41:4139-4148
- Badawy MI, Gad-Allah TA, Ali MEM, Yoon Y (2012) Minimization of the formation of disinfection by-products Chemosphere 89:235-240
- Bond T, Huang J, Graham NJD, Templeton MR (2014) Examining the interrelationship between DOC, bromide and chlorine dose on DBP formation in drinking water - A case study Science of the Total Environment 470-471:469-479
- Bougeard CMM, Goslan EH, Jefferson B, Parsons SA (2010) Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine Water Research 44:729-740
- Brown D, Bridgeman J, West J (2011) Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems Rev Environ Sci Biotechnol 10:79-99
- Chen B, Westerhoff P (2010) Predicting disinfection by-product formation potential in water Water Research 44:3755-3762
- Chowdhury S, Champagne P, McLellan PJ (2009) Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review Science of the Total Environment 407:4189-4206 doi:10.1016/j.scitotenv.2009.04.006
- D70/2009 de 31 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento de Vigilancia Sanitaria y Calidad del Agua de Consumo Humano de Andalucía. BOJA num 73 de 17/04/2009

- Elshorbagy WA (2000) Kinetics of THM species in finished drinking water
Journal of Water Resources Planning and Management 126:21-28
doi:10.1061/(ASCE)0733-9496(2000)126:1(21)
- Engerholm BA, Amy GL (1983) A predictive model for chloroform formation
from humic acid Journal / American Water Works Association 75:418-
423
- Fokmare AK, Musaddiq M (2001) Comparative studies of physico-chemical and
bacteriological quality of surface and ground water at akola
(Maharashtra) Pollution Research 20:651-655
- Galapate RP, Baes AU, Okada M (2001) Transformation of dissolved organic
matter during ozonation: Effects on trihalomethane formation potential
Water Research 35:2201-2206
- Ged EC, Chadik PA, Boyer TH (2015) Predictive capability of chlorination
disinfection byproducts models Journal of Environmental Management
149:253-262
- Golfiopoulou SK, Arhonditsis GB (2002) Multiple regression models: A
methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking
water from raw water characteristics Chemosphere 47:1007-1018
- Hamidin N, Yu QJ, Connell DW (2008) Human health risk assessment of
chlorinated disinfection by-products in drinking water using a probabilistic
approach Water Research 42:3263-3274
- Hong H, Xiong Y, Ruan M, Liao F, Lin H, Liang Y (2013) Factors affecting
THMs, HAAs and HNMs formation of Jin Lan Reservoir water exposed to
chlorine and monochloramine Science of The Total Environment
444:196-204
- Hong HC, Liang Y, Han BP, Mazumder A, Wong MH (2007) Modeling of
trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from
Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water) Science
of The Total Environment 385:48-54
- Hua G, Reckhow DA, Abusallout I (2015) Correlation between SUVA and DBP
formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from
different sources Chemosphere 130:82-89
- Karapinar N, Uyak V, Soylu S, Topal T (2014) Seasonal variations of NOM
composition and their reactivity in a low humic water Environmental
Progress & Sustainable Energy 33:962-971

- Kitis M, Karanfil T, Wigton A, Kilduff JE (2002) Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation *Water Research* 36:3834-3848
- Kulkarni P, Chellam S (2010) Disinfection by-product formation following chlorination of drinking water: Artificial neural network models and changes in speciation with treatment *Science of The Total Environment* 408:4202-4210
- Li X, Zhao H-b (2006) Development of a model for predicting trihalomethanes propagation in water distribution systems *Chemosphere* 62:1028-1032
- Lu O, Krasner SW, Liang S (2011) Modeling approach to treatability analyses of an existing treatment plant *Journal - American Water Works Association* 103:103-117
- Matilainen A, Gjessing ET, Lahtinen T, Hed L, Bhatnagar A, Sillanpää M (2011) An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment *Chemosphere* 83:1431-1442
- Mouly D et al. (2010) Variations in trihalomethane levels in three French water distribution systems and the development of a predictive model *Water Research* 44:5168-5179
- Reckhow DA, Singer PC, Malcolm RL (1990) Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations *Environmental Science & Technology* 24:1655-1664
- Richardson SD (2003) Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22:666-684
- Richardson SD, Plewa MJ, Wagner ED, Schoeny R, DeMarini DM (2007) Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research *Mutation Research - Reviews in Mutation Research* 636:178-242
- Sadrnourmohamadi M, Gorczyca B (2015) Effects of ozone as a stand-alone and coagulation-aid treatment on the reduction of trihalomethanes precursors from high DOC and hardness water *Water Research* 73:171-180

- Scheili A, Rodriguez MJ, Sadiq R (2015) Seasonal and spatial variations of source and drinking water quality in small municipal systems of two Canadian regions *Science of The Total Environment* 508:514-524
- Siddique A, Saied S, Mumtaz M, Hussain MM, Khwaja HA (2015) Multipathways human health risk assessment of trihalomethane exposure through drinking water *Ecotoxicology and Environmental Safety* 116:129-136
- Summerhayes RJ et al. (2011) Spatio-temporal variation in trihalomethanes in New South Wales *Water Research* 45:5715-5726
- USEPA (2001) National Primary Drinking Water Regulations. Washington D.C.
- Uyak V, Ozdemir K, Toroz I (2007) Multiple linear regression modeling of disinfection by-products formation in Istanbul drinking water reservoirs *Science of The Total Environment* 378:269-280
- Watson K, Farré MJ, Birt J, McGree J, Knight N (2015) Predictive models for water sources with high susceptibility for bromine-containing disinfection by-product formation: implications for water treatment *Environ Sci Pollut Res* 22:1963-1978
- Zimoch I, Szymura E, Moraczewska-Majkut K (2015) Changes of trihalomethanes (THMs) concentration in water distribution system *Desalination and Water Treatment*



CAPÍTULO V

ANÁLISIS SIMULTÁNEO DE TRIHALOMETANOS REGULADOS Y EMERGENTES IODADOS EN AGUAS DE CONSUMO MEDIANTE HF-LPME GC- μ ECD/MS

RESUMEN

Los trihalometanos (THMs) son los subproductos de desinfección (DBPs) más frecuentemente analizados debido a las evidencias conocidas sobre su toxicidad y la existencia de regulación que limita su concentración en el agua de consumo. Sin embargo existen pocos datos sobre el contenido de los DBPs emergentes, entre ellos los iodo-trihalometanos (I-THM) en el agua de los sistemas de abastecimiento. Los I-THMs están presentes en el agua potable en concentraciones muy bajas (del orden de ng/L), sin embargo estudios recientes los han descrito como potentes citotóxicos y genotóxicos en mayor grado que sus análogos clorados y bromados. Por ello y a pesar de sus bajas concentraciones, es de interés el conocimiento de los mecanismos de formación, los efectos sobre la salud y las tecnologías de tratamiento para la minimización de I-THMs en aguas de consumo.

Dado el creciente interés en el control de los I-DBP en agua, es necesario el estudio de métodos analíticos para la cuantificación simultánea de cloro, bromo e iodo-trihalometanos. Las bajas concentraciones en que se encuentran estos DBPs introducen una dificultad analítica, requiriéndose la aplicación de técnicas de pre-concentración eficientes para alcanzar los bajos límites de detección necesarios para su cuantificación.

En el presente Capítulo se muestra el desarrollo de un método analítico para la determinación simultánea de cuatro trihalometanos regulados y seis I-THMs. La extracción y preconcentración de los analitos se llevó a cabo mediante microextracción en fase líquida con fibra hueca. La técnica cromatográfica empleada fue GC- μ ECD, por su sensibilidad en la detección de compuestos clorados, confirmándose la identificación de analitos mediante GC-MS. La optimización de las variables que influyen sobre la extracción simultánea de los analitos se realizó en una primera etapa mediante análisis univariante, seguido de un diseño de experimentos compuesto central rotatable (RCCD). Los mejores resultados de extracción se obtuvieron a una temperatura de 27,1 °C durante un tiempo de extracción de 19,2 min y velocidad de agitación de 900 rpm sin adición de sal, utilizando una longitud de fibra hueca de 10,5 cm (0,6 mm diámetro interior) y 1-octanol como fase aceptora. Los

límites de detección para los THM regulados y I-THM fueron 3-44 ng/L y 1-3 ng/L, respectivamente. Las curvas de calibración mostraron buena linealidad ($r^2 > 0,995$) y buena repetibilidad (3-22%). Las recuperaciones relativas en agua fueron entre 96,5% y 105,2%.

El método se aplicó en aguas de abastecimiento de siete sistemas de distribución de la provincia de Huelva, con diferentes procesos de tratamiento. Las concentraciones más altas de I-THM, particularmente CHBrClI y CHCl_2I , se detectaron en agua tratada con proceso de tratamiento avanzado con pre-ozonación sin embargo estos compuestos no se detectaron o disminuyeron a lo largo del sistema de distribución. En las muestras de aguas tratadas con proceso convencional, utilizando pre-oxidación con permanganato potásico se detectaron CHCl_2I , CHBrClI , CHClI_2 , CHBrI_2 y CHI_3 en concentraciones muy bajas (1-18 ng/L). No se detectó ningún I-THM en muestras de agua de origen subterráneo con tratamiento de sólo desinfección.

Los resultados descritos en este capítulo han sido publicados en el trabajo: A. Domínguez-Tello, A. Arias-Borrego, Tamara García-Barrera, J.L. Gómez Ariza. *“Application of hollow fiber liquid phase microextraction for simultaneous determination of regulated and emerging iodinated trihalomethanes in drinking water”* (2015), Journal of Chromatography A, 1402. 8-16

1. INTRODUCCIÓN

La cloración del agua potable juega un papel importante en la prevención de la contaminación por patógenos de origen hídrico; sin embargo, la desinfección química con cloro conduce a la formación de subproductos de desinfección (DBPs) por reacción del cloro con la materia orgánica natural (NOM). Estos compuestos son potencialmente tóxicos para la salud (Richardson et al., 2007).

Los DBPs iodados (I-DBPs), que incluye a los grupos de iodo-ácidos y iodo-trihalometanos han sido identificados en aguas de consumo en concentraciones muy bajas desde ng/L a µg/L. A los I-THMs se les ha atribuido un elevado potencial citotóxico (Armelle Hebert 2010), y un potencial genotóxico superior a sus análogos DBPs clorados y bromados. El iodoformo (CHI_3) se considera el más citotóxico y el clorodiodometano (CHClI_2) el más genotóxico entre las especies de I-THMs (Richardson SD 2008). En ensayos de toxicidad sobre células de mamíferos, el iodoformo (CHI_3) resultó entre 60 y 146 veces más citotóxico que el bromoformo (CHBr_3) y el cloroformo (CHCl_3), respectivamente (Nieuwenhuijsen et al., 2008). Además de su toxicidad, los THM-I tienen umbrales de olor y sabor muy bajos, especialmente el iodoformo (CHI_3), que a concentraciones superiores a 0,1 µg/L de agua aporta un olor medicinal característico (B. Cancho 2001).

Diferentes métodos analíticos han sido aplicados en el análisis de THM regulados en agua potable. La cromatografía de gases (GC), junto con la detección de captura de electrones (ECD) o espectrometría de masas (MS), son los más utilizados. El detector de ECD es generalmente más sensible que la espectrometría de masas (MS) para los compuestos orgánicos halogenados, aunque la técnica MS es más selectiva y con capacidad para identificar con certeza los compuestos detectados (Nikolaou et al., 2002).

Las técnicas de extracción y preconcentración más empleadas en la determinación de THMs han sido la extracción en fase líquida (LLE) (Castello et al., 1986; Golfinopoulos et al., 2001; USEPA 1998), purga & trampa (Allonier et al., 2000; Ikem 2010; Ruiz-Bevia et al., 2009) inyección directa en fase acuosa (Biziuk et al., 1996; Wolska et al., 1998; Yao et al.,), espacio de cabeza estática (HS) (Kuivinen et al., 1999; Serrano et al., 2007), microextracción en fase sólida (SPME) (Lara-Gonzalo et al., 2008; Merib et al., 2013), extracción en fase sólida (SPE) (Gioia et al., 2004), microextracción en fase solida en espacio de cabeza (HS-SPME) (Bahri et al., 2010; Cho et al., 2003; San Juan et al., 2007), microextracción en fase líquida (LPME) (Tor et al., 2006),

microextracción en fase líquida en espacio de cabeza (HS-LPME)(Chang et al., 2000; Zhao et al., 2004), microextracción en fase líquida sobre fibra hueca (HF-LPME) (Rosero et al., 2012; Vora-adisak et al., 2006) y microextracción en fase líquida dispersiva (DLLME) (Rahnama Kozani et al., 2007)

La determinación de I-THMs en agua requiere una etapa de pre-concentración muy exigente, previamente a la determinación analítica por cromatografía. En un principio se empleó la extracción líquido-líquido (LLE) [12,46, (Cancho et al., 2000; Hansson et al., 1987) y más recientemente la microextracción en fase sólida (SPME) (Cancho et al., 1999; Luo et al., 2014).

En un trabajo reciente Rosero et al., comparó los métodos de extracción HS-SPME, HF-LPME y HS así como las técnicas de detección y cuantificación por ECD y MS, para la determinación de trihalometanos en el agua resultando HF-LPME-GC-ECD como el más sensible, con elevado factor de concentración, bajos límites de detección, buena exactitud y precisión (Rosero et al., 2012).

Dado el creciente interés en el control de los I-DBPs en agua, se necesita desarrollar nuevos métodos para la determinación simultánea de cloro, bromo y yodo trihalometanos. Recientemente, S. Allard y otros, desarrollaron un método para el análisis simultáneo de 10 THMs (4 regulados y 6 I-THMs) basado en HS SPME-GC/MS, obteniendo límites de detección muy bajos, de 1 ng/L para iodoformo y 20 ng/L para el cloroformo (Allard et al., 2012).

En éste trabajo se muestra el desarrollo de un nuevo método analítico para la determinación simultánea de los diez trihalometanos presentes en el agua, basado en microextracción en fase líquida sobre membrana de fibra hueca (HF-LPME) y GC- μ ECD. La confirmación de los diferentes compuestos en las muestras se realizó mediante GC-MS. De esta forma se combina la alta sensibilidad del detector de captura de electrones con la selectividad del espectrómetro de masas, obteniendo límites de detección bajos e identificación inequívoca de los analitos. El método desarrollado es simple, reproducible, barato y con muy bajos límites de detección, pudiendo ser aplicado en el control de calidad del agua de los sistemas de abastecimiento.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Reactivos y Disoluciones

Todos los reactivos y disolventes empleados en éste trabajo fueron de la máxima pureza disponible. El iodoformo (CHI_3), 1,2 dibromopropano (empleado como patrón interno, IS) y la mezcla de THMs de 100 $\mu\text{g/mL}$ de cada compuesto: cloroformo (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) y bromoformo (CHBr_3), fueron suministrados por Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemania). Los Iodo-trihalometanos (I-THMs): bromodiiodometano (CHBrI_2 90%), bromocloroiodometano (CHBrClI 95%), clorodiiodometano (CHClI_2 95%), dibromoiodometano (CHBr_2I 95%) y dicloroiodometano (CHCl_2I 95%) fueron suministrados por Orchid Cellmark (New Westminster BC, Canadá). Los disolventes metanol, n-hexano, tolueno, acetonitrilo y acetona fueron suministrados por Teknokroma (Barcelona, España). El disolvente n-Octanol fue suministrado por Merck (Barcelona, España).

Las membranas de fibra hueca de polipropileno Accurel Q 3/2 de 600 μm de diametro, 200 μm de espesor de pared y 0,2 μm de tamaño de poro fue suministrada por Wuppertal (Alemania). El agua ultrapura (18M Ω cm) se obtuvo a partir de un sistema purificador de agua milli-Q (Millipore, Watford, UK) y se utilizó para la preparación de blancos y soluciones de trabajo.

Las disoluciones stock e intermedias de cada trihalometano regulado (cloroformo, bromodiclorometano, dibromoclorometano y bromoformo) se prepararon en disolvente metanol, a 20 mg/L y 200 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Las soluciones stock e intermedia de cada I-THMs (iodoformo, bromodiiodometano, bromocloroiodometano, clorodiiodometano, dibromoiodometano y dicloroiodometano) se prepararon en metanol a concentraciones de 10 mg/L y 10 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Las soluciones de trabajo de THM regulado y de I-THMs se prepararon en agua milli-Q en concentraciones de 5 $\mu\text{g/L}$ y 1 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Las soluciones stock e intermedia se almacenaron en frío a -20 °C con tiempo máximo de un mes. Las soluciones de trabajo se prepararon diariamente. La disolución de 1,2-dibromopropano, patrón interno (IS) se preparó en metanol a una concentración de 5 mg/L, para su incorporación a las soluciones de trabajo en concentración de 5 $\mu\text{g/L}$.

2.2 Toma de muestras

El método desarrollado se empleó para el análisis de muestras reales de agua de consumo. Se seleccionaron sistemas de distribución de agua con procesos de tratamiento y características diferentes para comprobar la formación y evolución de los diez THMs en diferentes condiciones. Así, las muestras se tomaron en doce puntos de siete sistemas de distribución de agua. Los puntos de muestreo seleccionados fueron: seis depósitos de agua tratada a la salida de las ETAPs (S1, S2, S3, S4, S5, S6), dos depósitos de agua de procedencia subterránea y tratamiento sólo de desinfección (S7 y S8) y cuatro depósitos de los correspondientes sistemas de distribución (S2.1, S3.1, S3.2 and S4.1). De esta forma, el muestreo incluyó cinco aguas tratadas con proceso convencional: Aljaraque (S1), Lepe (S2), Riotinto (S4), Encinasola (S5) y Cumbres San Bartolomé (S6), una muestra de agua tratada con proceso avanzado (S3) en ETAP de Lepe, dos muestras de agua de procedencia subterránea con tratamiento de sólo-desinfección: Jabugo (S7) e Hinojales (S8) y cuatro muestras de depósitos de los correspondientes sistemas de distribución: Ayamonte (S2.1 y S3.1), Isla Canela (S3.2) y Fuente la Corcha (S4.1). La zona de muestreo y las características de los sistemas de distribución se muestran en la Fig V.1 y Tabla V.1

Las muestras se tomaron en los grifos de los correspondientes puntos de muestreo, dejando correr el agua al menos cinco minutos para asegurar su representatividad; se tomaron en frascos de vidrio de 125 mL de color ámbar, tapon con rosca y junta de teflón, llenando el bote hasta el rebose sin dejar espacio de cabeza. Antes de la toma de la muestra, en cada bote se añadió 1,5 mL de una solución de tiosulfato sódico 0,1 M para evitar el desarrollo de DBPs durante el transporte al laboratorio y el tiempo previo al análisis. Las muestras fueron transportadas al laboratorio en neveras a 4°C, siendo analizadas en no más de dos días, en caso contrario las muestras fueron congeladas a -20°C hasta su análisis.

2.3 Extracción de analitos mediante HF-LPME

La configuración del sistema de microextracción en fase líquida mediante membrana porosa empleado en éste trabajo está basado en otros trabajos previamente publicados (Manso et al., 2014; S. Pedersen-Bjergaard 1999; Sarafraz-Yazdi et al., 2010; Vora-adisak et al., 2006). El sistema se ilustra en la Figura V.1.

En primer lugar la fibra hueca se cortó cuidadosamente en trozos de 10,5 cm de longitud, limpiándose por inmersión en una solución de acetona durante aproximadamente cinco minutos, para eliminar cualquier posible resto de contaminante, retirándose y secándose completamente. Para la operación de extracción, se conectó un extremo de la fibra limpia a una aguja de jeringa médica de 0,7 mm de diámetro y 50 mm de longitud. A continuación, se hizo pasar 1 ml de disolvente aceptor a través de la fibra para asegurar el completo llenado del hueco interior de la membrana, evitando la presencia de burbujas de aire. El otro extremo de la fibra se unió a otra aguja de jeringa médica conectada al cuerpo de jeringa que actuó como tapón, para evitar la pérdida de disolvente durante la extracción. Con las dos conexiones, la fibra quedó dispuesta en forma de U. Seguidamente la fibra se sumergió en un vial de 20 ml lleno de disolvente orgánico de extracción, durante aproximadamente dos minutos para asegurar la impregnación de los poros de la fibra con el disolvente aceptor. Finalmente el cuerpo de extracción se extrajo del vial con el disolvente orgánico, se eliminó con un papel secante el goteo de disolvente de la base de la U y el cuerpo de extracción se colocó en el bote de 20 ml que contenía la muestra y una barra magnética de agitadora quedando todo dispuesto para la extracción.

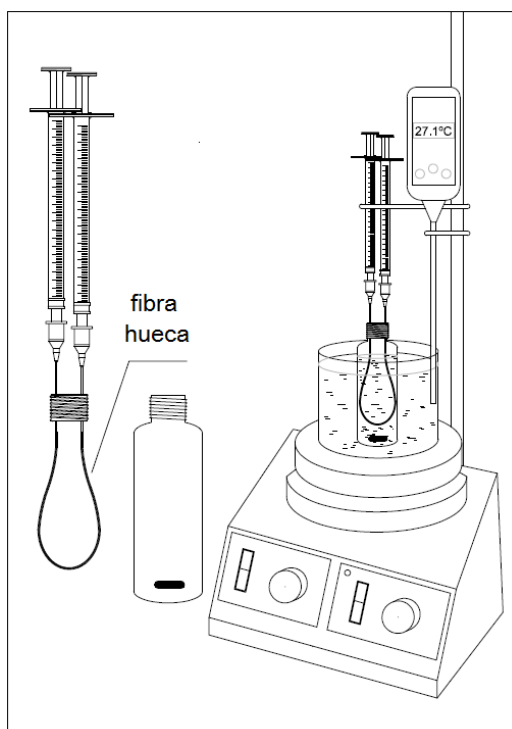


Fig.V.1 Esquema de extracción con fibra hueca

La extracción de los analitos se realizó en un tiempo de 19,2 minutos, a una temperatura de 27,1 °C y con una velocidad de agitación de 900 rpm.

Una vez realizada la extracción, se retiró la fibra de la muestra o solución donadora, se secó cuidadosamente el goteo de agua de la base de U con un papel secante y se procedió al desmontaje de la fibra y vaciado del aceptor; para ello se separó un extremo de la fibra de la aguja y mediante la otra aguja y jeringa se empujó con aire vaciando el contenido interior de la fibra sobre un vial de 1,5 ml con inserto de 250 µl. El vial contenido el extracto obtenido se cerró con tapón de rosca hasta su análisis cromatográfico.

Para el análisis se transfirió de 4 µl del extracto orgánico a otro vial con inserto de 250 µl que contenía 16 µl de n-hexano (proporción extracto: n-hexano 20:80). Una vez homogenizada, se inyectó 1 µl de esta solución en el GC-µECD.

2.4 Análisis cromatográfico

El extracto se analizó en un cromatografo de gases Agilent 6890N con detector de captura de electrones ⁶³Ni (GC-µECD) (Hewlett Packard, Wilmington, DE, EE.UU.). Inicialmente se optimizaron las condiciones cromatográficas para conseguir la máxima sensibilidad y resolución, con las mayores áreas de pico cromatográficos posible, y una buena separación de los los diez analitos. Se utilizó una columna cromatográfica DB-5 (30m x 0,25mm x 0,25µm), con Helio (99,999%) como gas portador a un caudal de 1,2 ml / min. El inyector operó en modo split con ratio 1:10 con temperatura de inyeccion de 180 °C. Se optimizó la rampa de temperaturas del horno para una separación cromatográfica adecuada, adoptándose la secuencia: 35 °C durante 12 min e incremento a 6 °C / min hasta a 200 °C, manteniendo durante 1 min; el tiempo total de la rampa fue de 40,5 minutos. La temperatura del detector se mantuvo a 280 °C. Se utilizó nitrógeno (99,999%) como gas auxiliar “make-up” a un fujo de 60 ml / min. La adquisición y evaluación de datos de cromatografía se hizo con el software ChemStation (versión A0903) acopado al PC del cromatógrafo de gases. Se consiguió una buena separación en las condiciones descritas. Un cromatograma típico que muestra la separación de todos los analitos con inyección directa se muestra en la (Fig. V.2).

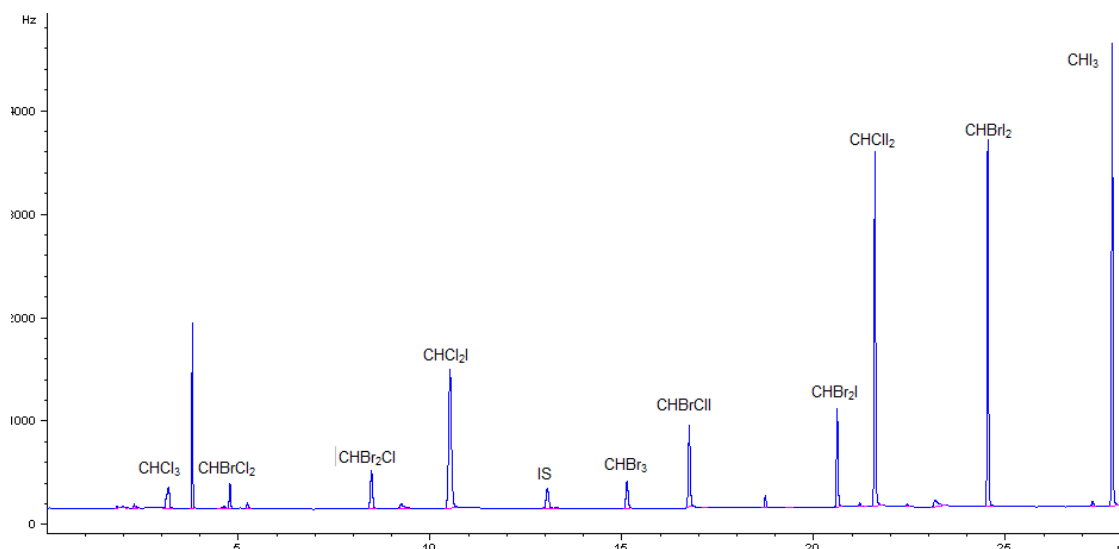


Fig. V.2. Cromatograma GC-mECD. 1µg/L de cada THM4 y 0,1 µg/Lde cada I-THM

Los extractos se analizaron simultáneamente por GC-MS, en un cromatógrafo de gases Varian CP 3800 GC acoplado a un detector espectrómetro de masas dotado de trampa de iones Varian Saturn 2000 MS (Varian, Sunnyvale, CA, EE.UU.). La columna empleada fue VF-5ms de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Varian Iberica). Las condiciones de temperatura del horno fueron las mismas que las empleadas en GC-µECD: 35 °C durante 12 minutos, aumentadas a 200 °C a una velocidad de 6 °C / min y mantenidas durante 1 min, con un tiempo de funcionamiento total de 40,5 min. La temperatura del puerto del inyector se fijó en 220 °C. Se utilizó helio como gas portador a una velocidad de flujo constante de 1,2 ml/min. Se probaron las condiciones de separación con el GC-MS, considerando la sensibilidad, la separación inicial de los analitos y la resolución de los picos. Para la detección por espectrometría de masas, se operó con fuente de impacto de electrones (EI) a 70 eV, en modo barrido completo “full-scan” en el rango m/z de 35-650. Se aplicó una temperatura a 220 °C para la fuente iónica, y 280°C para la línea de transferencia. Para el análisis se inyectó 1 µl de muestra en modo splitless.

La identificación de los halometanos, se basó en comparación con el estándar correspondiente según sus tiempos de retención y características de los espectros de masas, complementariamente, se realizó una búsqueda en NIST Mass Spectral Library. (Tabla V.1)

Tabla V.1. Validación del método

Analito	m/z ions	E _e	Rango (µg/L)	R ²	LD (ng/L)	LQ (ng/L)	Repetibilidad (%) n=5)		Reproduc. (%n=12)	
							100ng/L	1 µg/L	100 ng/L	1 µg/L ⁻¹
CHCl ₃	83, 85	21	0,1-45	0,999	44	65	22	9	18	7
CHBrCl ₂	129, 85, 127	32	0,1-45	0,999	3	5	12	6	13	3
CHClBr ₂	129, 127	52	0,1-45	0,999	7	13	7	4	10	4
CHBr ₃	173, 171	56	0,1-45	0,999	3	6	6	4	10	3
CHCl ₂ I	175, 83	618	0,010-4	0,995	1	4	7	3	7	5
CHBrClI	256, 129, 131	311	0,010-4	0,998	3	12	3	2	8	7
CHBr ₂ I	302, 219	469	0,010-4	0,996	3	10	5	3	6	6
CHClI ₂	175, 302	574	0,010-4	0,996	1	4	6	6	8	7
CHBrI ₂	219, 348	789	0,010-4	0,999	1	3	10	8	12	10
CHI ₃	394, 267	1016	0,010-4	0,999	1	4	12	10	10	10

E_e = Factor de enriquecimiento = ratio de la concentración de analitos en la fase aceptora (c_a) dividido por la concentración inicial en la muestra antes de la extracción (c_d), E_e = c_a / c_d
m/z ions: ratio masa / carga de fragmentación específica usada para la selección de iones en el MS,

2.5 Método de optimización

Para estudiar las condiciones más favorables para la extracción simultánea de los 10 THMs (THM10) mediante HF-LPME en las muestras de agua, se realizó un “screening” preliminar de las variables críticas mediante ensayos univariantes partiendo de las siguientes condiciones: temperatura (30 °C), tiempo de inmersión (2 min), adición de sal (0%), tiempo de extracción (25 min), velocidad de agitación (700 rpm), volumen de la muestra (20 ml). Como primer paso se seleccionó el disolvente aceptor y el modo de extracción, optimizándose a continuación las variables de extracción tales como tiempo de inmersión, volumen de muestra, velocidad de agitación y adición de sal.

A continuación, en un segundo paso, se aplicó un diseño compuesto central rotatable de segundo orden (RCCD) para optimizar las variables de operación más significativas, el tiempo de extracción y la longitud de la fibra. Todos los resultados se expresaron como valores medios de dos repeticiones.

El diseño compuesto central rotatable es una variante del diseño central, con la propiedad de generar información en todas las direcciones, es decir que al rotar el diseño sobre el origen no se altera la varianza. Así, las varianzas de las respuestas predichas dependen sólo de la distancia al centro del diseño. En un diseño compuesto central rotacional, $\alpha = 2^{f/4}$, donde f es el número de factores (Hunter 1957).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La extracción simultánea de los 10 THMs se realizó en fase líquida mediante membrana de fibra hueca. Este sistema de extracción presenta ventajas sobre otras técnicas de extracción, que fueron comprobadas durante el desarrollo de éste trabajo, tales como su elevado factor de concentración, ausencia de contaminación cruzada (por la naturaleza desechable de las membranas), simplicidad, bajo coste, reducido tiempo de preparación, amplio rango de tolerancia al pH y reproducibilidad.

3.1 Selección de disolvente orgánico aceptor

Los requisitos del disolvente de extracción para la LPME son su inmiscibilidad en agua, debe quedar fuertemente inmovilizado en los poros de la fibra hueca para evitar pérdidas, debe proporcionar altos coeficientes de reparto para los analitos diana asegurando una extracción eficiente, baja volatilidad para evitar la evaporación durante la extracción. Además, debe tener una viscosidad adecuada para asegurar altos coeficientes de difusión, así como una cierta selectividad hacia los analitos de interés (Ghambarian et al., 2012). Teniendo en cuenta estas consideraciones, se ensayaron cinco disolventes orgánicos (1-octanol, n-hexano, acetato de etilo, dihexil éter y tolueno). Como puede verse en la Figura. V.3, 1-octanol y n-hexano dieron los mejores resultados. Los experimentos mostraron que el n-hexano sufrió pérdidas por evaporación durante la extracción en mayor grado que el 1-octanol. En consecuencia se eligió 1-octanol para los siguientes experimentos. Se comprobó que un tiempo de inmersión de 2 minutos era suficiente para impregnar los poros de la fibra hueca, no requiriendo tiempos mayores.

Aunque las extracciones con 1-octanol obtuvieron los mejores resultados, la separación cromatográfica dio algunos picos cromatográficos poco claros, mal resueltos, especialmente para CHBr_2 . Para solventar este problema se ensayaron varias mezclas de disolvente aceptor con otros disolventes, obteniéndose en algunos casos mejoras en la resolución pero con reducciones de pico. Se obtuvieron muy buena resolución de picos y sin pérdidas apreciables de áreas con la dilución del extracto con n-hexano en proporción extracto:n-hexano: 20:80.

3.2 Modo de extracción

Se compararon los modos de extracción directa (DE) y en espacio de cabeza (HS) con membranas de fibra hueca líquida sobre muestras de agua de THM10 con 1 µg/L de cada analito y 1-octanol como disolvente de extracción. Se obtuvo mejor resultado de extracción con el modo directo (Fig.V.3)

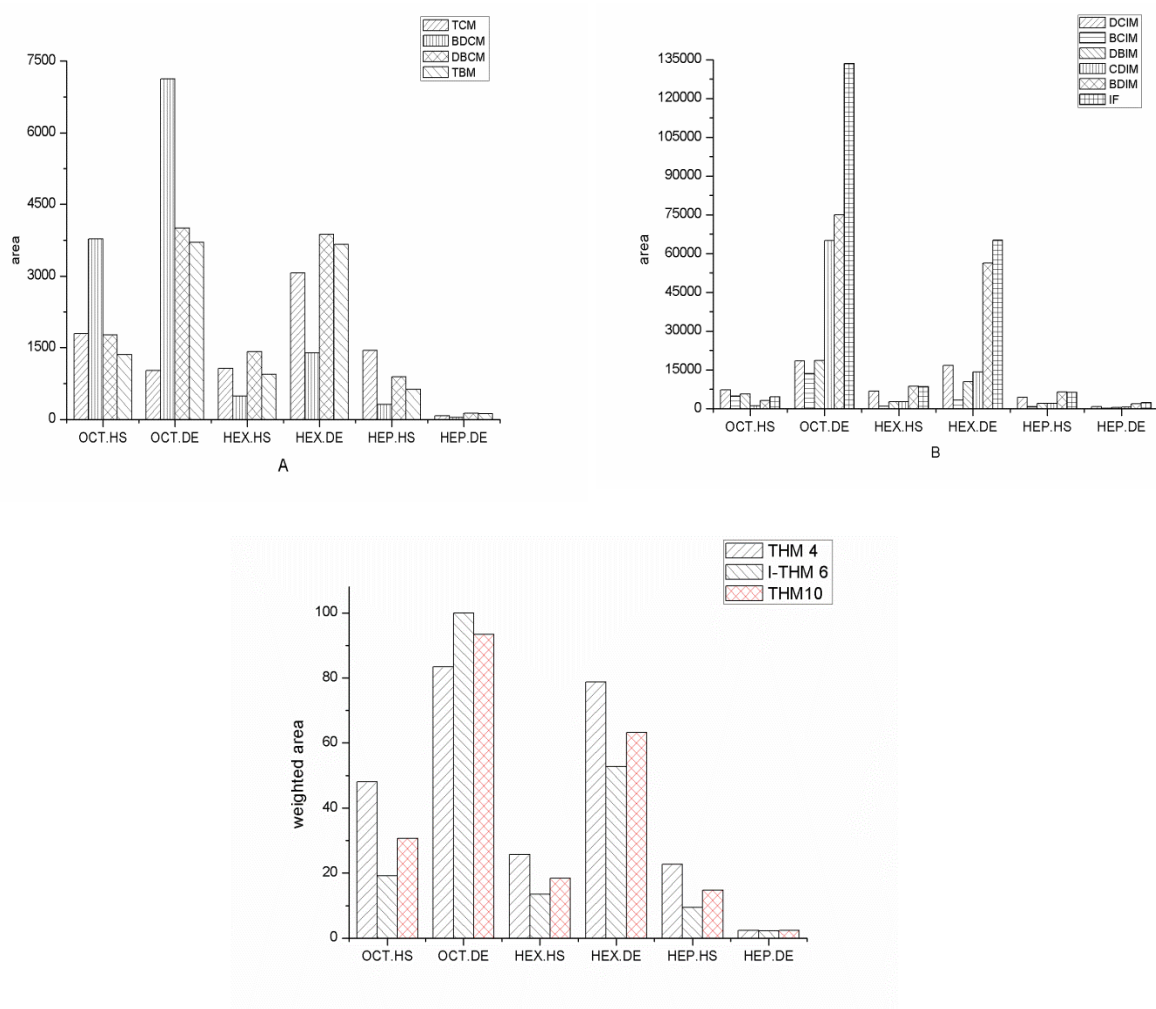


Fig. V.3 Selección del disolvente aceptor y modo de extracción

3.3 Velocidad de agitación

La agitación de la muestra durante la extracción acelera la transferencia de masa de los analitos al disolvente orgánico y reduce el tiempo para alcanzar el equilibrio. Para estimar la influencia de esta variable, se realizaron varios ensayos variando la velocidad de agitación (entre 0 y 1500 rpm). La Figura V.4 indica que el área relativa de picos aumentó con la velocidad de agitación, aunque por encima de 1500 rpm disminuyó. La extracción de los THMs regulados se ve favorecida por velocidades de agitación bajas, obteniendo los

mejores resultados en el rango de 0 a 200 rpm. Sin embargo, los mejores resultados de I-THM se obtuvieron con velocidades entre 500 y 900 rpm. Por lo tanto, ponderando gráficamente se adoptó una solución de compromiso, tomando 900 rpm como la mejor velocidad de agitación para la extracción simultanea de los THM10.

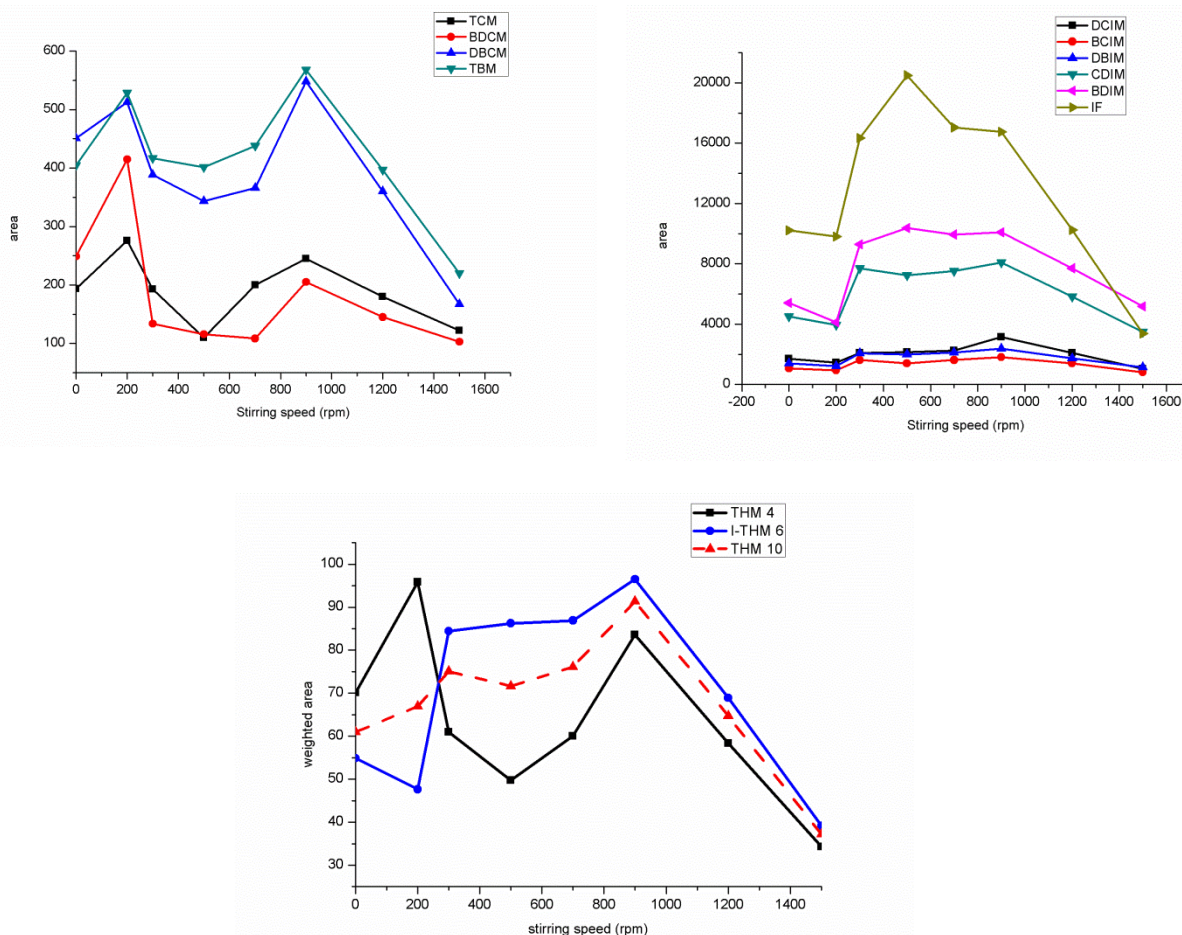


Fig. V.4 Selección de la velocidad de agitación en extracción

3.4 Adición de sal

La adición de sal a la muestra puede reducir la afinidad de los analitos en la disolución acuosa la formación de esferas de hidratación alrededor de las moléculas de sales iónicas, pudiendo mejorar la eficiencia de extracción de los analitos diana en la fase orgánica. Además, la sal puede prevenir la pérdida de disolvente de la HF (Basheer et al., 2003; Basheer et al., 2004; Chen et al., 2006). Se estudiaron diferentes porcentajes de NaCl y NaSO₄ de 0% a 20% (p/v); Los mejores resultados se obtuvieron con NaSO₄.

Como se muestra en la Figura V.5, la adición de sal (20%) aumentó las áreas de los picos de los THM regulados, especialmente TCM y BDCM, sin embargo no mejoraron las áreas de pico I-THM. Ponderando los valores obtenidos se verificó que la adición de sal a un rango del 20% no proporcionaba mejoras en la extracción simultánea de THM10. De acuerdo con los resultados y con el fin de simplificar la etapa de preparación de la muestra, no se utilizó sal en los siguientes experimentos.

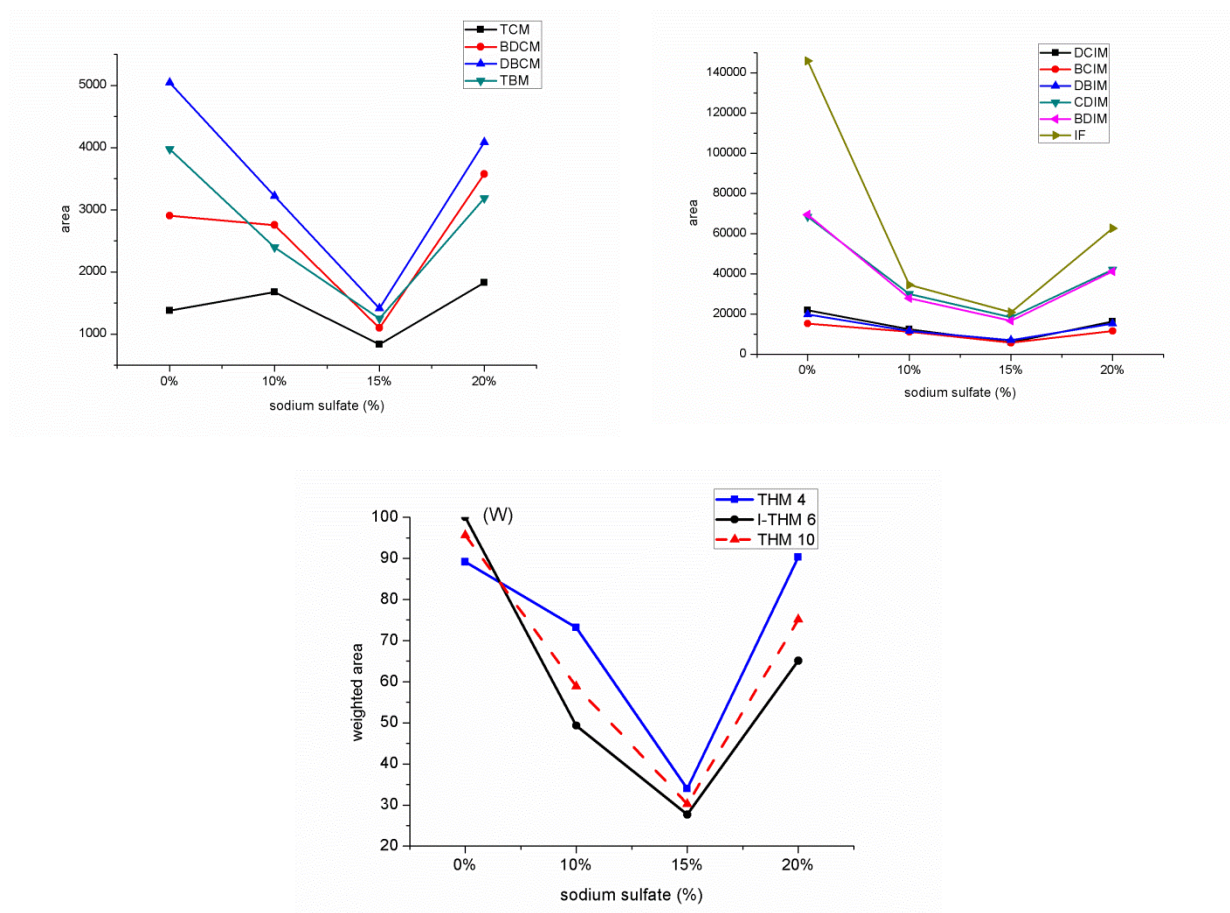


Fig. V.5 Selección de la velocidad de agitación en extracción

3.5 Diseño experimental. Optimización Multivariante

Se aplicó un diseño compuesto central rotatable de segundo orden (RCCD) utilizando el software estadístico MINITAB® versión 15 (State College, PA, EUA) (MINITAB) y un programa basado en QUICKBASIC para estudiar el efecto de las tres variables independientes más significativas en la extracción: tiempo de extracción (t_m), temperatura de extracción (T) y longitud de HF (L).

El CCD consiste en un diseño 2^k (k = número de variables) factorial completo con $k = 3$ aumentado con $2k$ vértices (puntos axiales) situados en los

ejes de coordenadas del espacio factorial y C puntos (número de replicados) en el centro del diseño, (0,0, ... 0). Para tres factores, los puntos resultantes son ($\pm \alpha, 0,0$), ($0, \pm \alpha, 0$) y ($0,0, \pm \alpha$), donde α es la distancia desde el centro del diseño a un punto axial. Esto implica la realización de $N = 2k + 2k + C$ experimentos. En éste trabajo se ha aplicado el CCD rotatable (RCCD) (Box et al., 1951) en el que $\alpha = 2^{f/4}$, donde f es el número de factores. Cada variable tiene cinco niveles codificados ($-\alpha, -1, 0, 1, \alpha$) donde $-\alpha$ y α son el valor mínimo y máximo del factor en el rango de trabajo común. El diseño experimental RCCD para K = 3 y C = 3 requiere 17 ensayos aleatorios para evitar errores sistemáticos (Tabla V.2).

La respuesta (área de pico relativa) obtenida en los diferentes experimentos (RCCD) llevados a cabo por HF-LPME para la optimización, se muestra en la Tabla V.3. Sobre los resultados se aplicó regresión lineal múltiple, obteniendo modelos reducidos de ecuaciones polinómicas que representan la relación entre variables y respuestas (Tabla V.4.). Se demuestran efectos significativos cuando el valor absoluto de $t_k = |b_k|/S(b_k)$ resulta mayor que el valor crítico tabulado (u, P) para los u grados de libertad correspondientes al modelo de regresión probado ($u = \text{número de corridas} - \text{número de coeficientes a estimar}$) con un nivel de confianza P de 95% ($p\text{-valor} > 0,05$). En todos los modelos simplificados obtenidos para los diferentes analitos se observó un significativo efecto positivo de las tres variables estudiadas; Por lo tanto, se procedió a optimizar la respuesta mediante la maximización simultánea de las áreas de picos de todos los analitos estudiados, determinando la respuesta combinada, como suma global de varias respuestas según la ecuación: e acuerdo con la siguiente ecuación:

$$COMB = \sum_i \left\{ K w_i \left| \frac{Y_i - G_i}{R_i} \right| \right\}$$

donde w_i es el peso elegido, generalmente la unidad Y_i cada respuesta a optimizer, R_i es el rango de trabajo de Y_i . Para la optimización de la respuesta combinada maximizando, $k = 1$ y and $G_i = \text{mínimo } (Y_i - \frac{1}{2} R_i)$. El máximo de la respuesta combinada de X1, X2 y X3 será el óptimo simultáneo para las variables estudiadas. Con la ayuda de un software específico se ejecutó el algoritmo para las variables COMB (t_m, T, L). Este método de optimización ha sido empleado en varios trabajos con buenos resultados (Gómez-Ariza et al., 2005; Manso et al., 2011). En la Fig. V.6 se muestra el gráfico 3D y de contorno que expresa la respuesta en función de la temperatura, el tiempo y la longitud de fibra. Los valores óptimos obtenidos fueron: tiempo (t_m) = -0,58, temperatura (T) = -0,58 y longitud (L) = 1,3. Transformando, resulta: tiempo de

extracción: 19,2 minutos, temperatura de extracción: 27,1 °C y longitud de fibra: 10,5 cm.

Tabla V.2. Matriz experimental RCCD.

nº	Tiempo (min) "tm"		Temperatura (°C) "T"		Longitud (cm) "L"	
	valor codific	valor real (min)	valor codif.	valor real (min)	valor codif	valor real (min)
1	-1	15	-1	25	-1	6
2	1	35	-1	25	-1	6
3	-1	15	1	35	-1	6
4	1	35	1	35	-1	6
5	-1	15	-1	25	1	10
6	1	35	-1	25	1	10
7	-1	15	1	35	1	10
8	1	35	1	35	1	10
9	1,6818	8,2	0	30	0	8
10	1,6818	43,2	0	30	0	8
11	0	25	1,6818	21,6	0	8
12	0	25	1,6818	38,4	0	8
13	0	25	0	30	1,6818	4,6
14	0	25	0	30	1,6818	11,4
15	0	25	0	30	0	8
16	0	25	0	30	0	8
17	0	25	0	30	0	8

Tabla V.3. Respuestas áreas de pico relativos en experimentos RCCD

	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHClBr ₂	CHCl ₂ I	CHBr ₃	CHBrClI	CHBr ₂ I	CHClI ₂	CHBrI ₂	CHI ₃
C1	207	473	951	2236	824	1602	2286	8410	10613	17500
C2	188	353	581	1595	512	1127	1517	4960	6764	11483
C3	113	212	349	958	308	677	911	2892	4018	6830
C4	243	457	750	2060	661	1456	1960	6421	8982	17924
C5	525	987	1622	4455	1430	3150	4238	17159	24698	46660
C6	337	634	1042	2861	919	2023	2722	10229	14912	28041
C7	421	793	1303	3578	1149	2529	3404	9572	12551	23185
C8	290	546	898	2465	791	1743	2345	7572	10424	19577
C9	278	523	859	2359	757	1668	2244	6468	8219	11892
C10	237	446	734	2014	647	1424	1916	5438	7394	12940
C11	348	656	1077	2958	950	2091	2814	7452	8666	15857
C12	307	578	950	2609	837	1844	2482	7262	8770	13757
C13	226	425	698	1917	616	1356	1824	5313	6678	9830
C14	560	1054	1732	4756	1527	3363	4525	15625	22057	40425
C15	557	1045	1670	3501	1225	2463	2909	9992	11809	18376
C16	537	890	1566	3547	1244	2797	3182	9836	11356	17334
C17	504	964	1570	3776	1317	2835	3691	9842	11550	17900

Tabla V.4 Modelo reducido

Ecuación del modelo	R ² (%)	p
$\text{CHCl}_3 = 533,96 - 20,23 \cdot \text{tm} - 18,92 \cdot T + 101,44 \cdot L - 102,36 \cdot \text{tm}^2 - 77,52 \cdot T^2 - 54,47 \cdot L^2 + 25,68 \cdot \text{tm} \cdot T - 53,68 \cdot \text{tm} \cdot L$	98,40	0,000
$\text{CHBrCl}_2 = 968,52 - 44,22 \cdot \text{tm} + 184,79 \cdot L - 178,1 \cdot \text{tm}^2 - 131,36 \cdot T^2 - 87,97 \cdot L^2 + 58,81 \cdot \text{tm} \cdot T - 90,55 \cdot \text{tm} \cdot L$	97,03	0,000
$\text{CHClBr}_2 = 1604,08 - 85,39 \cdot \text{tm} - 81,34 \cdot T + 290,85 \cdot L - 292,65 \cdot \text{tm}^2 - 215,86 \cdot T^2 - 144,57 \cdot L^2 + 118,38 \cdot \text{tm} \cdot T - 127,01 \cdot \text{tm} \cdot L$	96,56	0,000
$\text{CHCl}_2\text{I} = 3620,33 - 206,9 \cdot \text{tm} - 195,77 \cdot T + 826,36 \cdot L - 545,13 \cdot \text{tm}^2 - 334,26 \cdot T^2 - 277,98 \cdot \text{tm} \cdot T - 395,93 \cdot \text{tm} \cdot L$	96,7	0,002
$\text{CHBr}_3 = 1264,49 - 74,2 \cdot \text{tm} - 70,63 \cdot T + 257,50 \cdot L - 207,27 \cdot \text{tm}^2 - 139,58 \cdot T^2 - 76,73 \cdot L^2 + 102,52 \cdot \text{tm} \cdot T - 113,82 \cdot \text{tm} \cdot L$	96,01	0,001
$\text{CHBrClI} = 2707,35 - 147,86 \cdot \text{tm} + 582,62 \cdot L - 435,01 \cdot \text{tm}^2 - 285,92 \cdot T^2 + 199,23 \cdot \text{tm} \cdot T - 277,2 \cdot \text{tm} \cdot L$	96,22	0,001
$\text{CHBr}_2\text{I} = 3272,02 + 774,51 \cdot L - 455,85 \cdot \text{tm}^2 - 255,23 \cdot T^2 - 356,78 \cdot \text{tm} \cdot L$	94,04	0,016
$\text{CHClI}_2 = 9851,7 - 1070,6 \cdot T + 2869,7 \cdot L - 1259,9 \cdot \text{tm}^2 + 1488,6 \cdot \text{tm} \cdot T$	93,3	0,043
$\text{CHBrI}_2 = 11481,4 - 1525,7 \cdot T + 4252,3 \cdot L + 2059 \cdot \text{tm} \cdot T$	92,2	0,001
$\text{CHI}_3 = 17613 - 2906,9 \cdot T + 8433,9 \cdot L + 3448,4 \cdot L^2 + 4015,2 \cdot \text{tm} \cdot T$	92,7	0,025

Ecuación del modelo: $y = \beta_0 + \sum \beta_{0i} X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j$; respuesta: area relativa de pico de cada THM. Variable: tm (tiempo de extracción), T (temperatura de extracción °C), L (longitud HF)

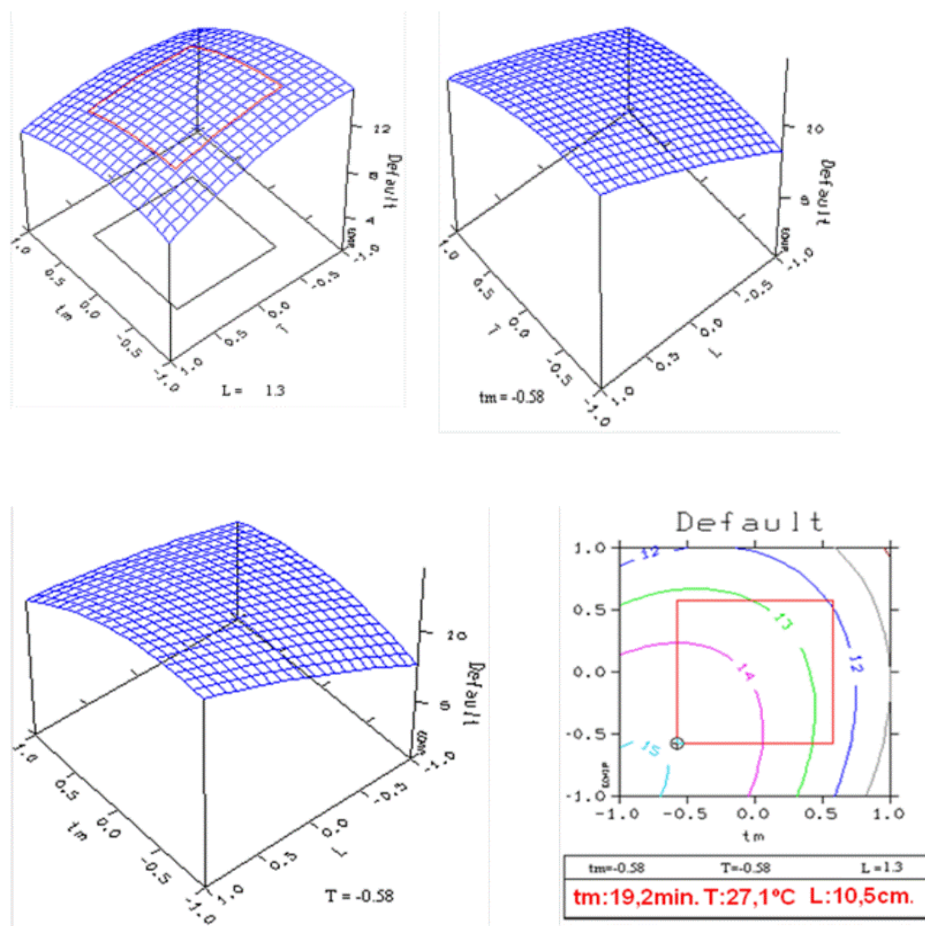


Fig. V.6. Gráfico superficie combinada 3D para optimización de variables

3.6 Validación del método

Para evaluar la aplicación práctica del nuevo método desarrollado basado en HF LPME-GC/ μ ECD para análisis de 10THMs en aguas, la linealidad, se determinaron los límites de detección (LD), límites de cuantificación (LQ), la repetibilidad (intra-día), reproducibilidad (inter-día), la recuperación en la extracción y el factor de enriquecimiento.

La linealidad se examinó mediante rectas de calibrado de las áreas relativas obtenidas (relación de las áreas de pico de los analitos entre el área de pico del patrón interno) frente a la concentración de cada analito. En general, la linealidad fue muy buena a lo largo de todo el rango evaluado, con coeficientes de regresión (R^2) entre 0,995 a 0,999, en el rango de 0,1 a 45 μ g/L para THMs regulados y de 0,010 a 4 μ g/L para I-THMs. Este resultado responde satisfactoriamente a la necesidad de cuantificación de THMs a niveles de mg/L y a niveles de ng/L en el caso de los I-THMs.

Los límites de detección (LD) y de cuantificación (LQ), se calcularon como la concentración mínima que proporciona señales cromatográficas de 3 veces ($S / N = 3$) o 10 veces ($S / N = 10$) el ruido de fondo. Se calcularon en el rango de 100-1000 ng/L para THM regulados y 10-100 ng/L para I-THM. Los límites de detección obtenidos (LD) oscilaron entre 1 ng/L para CHCl_3 a 44 ng/L para CHCl_3 , los límites de cuantificación (LQ) oscilaron entre y 3 ng/L para CHCl_3 a 65 ng/L para CHCl_3 . Los límites de detección obtenidos en éste método son muy bajos y muy satisfactorio para la aplicación en agua de consumo. Se muestra una Tabla comparativa (Tabla V.5).

La precisión del método propuesto se evaluó mediante la determinación de la repetibilidad y la reproducibilidad en el análisis de muestras de agua 1 $\mu\text{g/L}$ y 0,1/ μg de cada trihalometanos. La repetibilidad se estudió analizando cinco muestras de agua en un día. Los valores de repetibilidad (RSD%) fueron muy buenos, oscilando entre 6 y 22% para los THMs regulados y de 3 a 12% para los THM-I. La reproducibilidad se realizó sobre el análisis de 12 muestras durante 3 días diferentes. La reproducibilidad (RSD%) fue muy buena variando de 10 a 18% para THMs regulados y de 6 a 12% para I-THMs.

La recuperación de analitos en la extracción se calculó utilizando agua milli-Q preparada a dos concentraciones diferentes (5 y 20 $\mu\text{g/L}$ para los THMs regulados, 0,02 y 0,1 $\mu\text{g/L}$ para los I-THMs) de cada analito diana. Estas concentraciones se seleccionaron en concordancia a su concentración en agua potable; Los experimentos se realizaron en quintuplicado ($n = 5$). Los resultados muestran que las recuperaciones para los THMs regulados fueron del 97,8% al 105,2% y para los I-THMs del 96,5% al 104%, con desviación estándar relativa en el rango de 4-10%. Los resultados de la validación del método se muestran en la Tabla V.1., demuestran la buena aplicabilidad del método desarrollado para la determinación simultánea de 10 THM en muestras de agua. Hasta el momento, sólo el método de S. Allard et al. (Allard et al., 2012) basado en HS-SPME-GC-MS permite el análisis simultáneo de trihalometanos regulados y emergentes sin embargo, el trabajo actual mejora la recuperación de la extracción y los límites de detección son menores, lo que refuerza el interés de empleo de la HF-LPME para la determinación simultánea de trihalometanos en aguas de consumo.

Tabla V.5 Revisión de métodos analíticos de THMs e I-THMs

Método	Procedimiento de extracción	THMs regulados		I-THMs		Ref.
		Recuper. %	LD $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuper. %	LD $\mu\text{g L}^{-1}$	
LLE-GC-ECD	2 ml ; n-hexano	103,0-111,0	0,025-0,05			(Golfiopoulou et al., 2001)
LLE-GC-ECD	2 ml MTBE; 6gr NaSO ₄	87,6-112,8	0,010-0,007			(Nikolaou et al., 2002)
LLE-GC-MS	2 ml MBTE; 6gr NaSO ₄	87,6-112,8	0,010-0,030			(Nikolaou et al., 2002)
HS-LPME-GC-ECD	1-Octanol. 15ml, HS, 40ml vial, 10min. extract., 800rpm, 20°C. 0.3gr/ml NaCl	108,4-112	0,15-0,40			(Zhao et al., 2004)
LPME-GC-ECD	n-hexano,t: 5min, agitac.vel. 600rpm, T: 25°C, NaCl 3M	73,0-78,0	0,23-0,45			(Tor et al., 2006)
HF-LPME-GC-ECD	Accurel Q 3/2 PP HF, ø600µm; e:200µm; 35°C, no agit. no sal 30 min., long: 8.5cm. 1-octanol	98,0-105,0	0,010-0,200			(Vora-adisak et al., 2006)
HS-SPME-GC-µECD	PDMS, T: 30-45°C, t: 20-40min. Desorcion T: 200-300°C,t:2-6min.	74,7-120,9	0,059-0,317			(Rosero et al., 2012)
HF-LPME-GC-ECD	Accurel PP ø330µm; e:150µm; L:110mm, T:25-50°C, t:5-20min; 0-10% sal; 1-octanol.	80,3-104,2	0,018-0,049			(Rosero et al., 2012)
DLLME-GC-ECD	0.5ml acetona (disolvente dispersor) con 20 mL carbon disulfuro (disov.extrac).	95,0-107,8	0,05-0,040			(Rahnama Kozani et al., 2007)
LLE-GC-ECD	2 ml; MTBE			100,0-104	0,010-0,030	(Cancho et al., 2000)
HS-SPME-GC-ECD	65 µm Carbowax-divinilbenzeno fibra.			83,3-90,0	0,0012-0,030	(Cancho et al., 1999)
HS-SPME-GC-MS	CAR/PDMS/DVB,t 30min, T 40°C			80,9-93,0	0,002-0,070	(Luo et al., 2014)
HS-SPME-GC-MS	CAR/PDMS/DVB,t 15min, T 70°C	84,0-103,0	0,003-0,020	84,0-103,0	0,003-0,008	(Allard et al., 2012)
HF-LPME-GC-ECD	Accurel Q 3/2 PP HF ø600µm; e:200µm, 27.1°C, 900rpm, no sal, 19.2 min., 10.5cm. 1-octanol.	97,8-105,2	0,003-0,044	96,5-104,0	0,001-0,003	Este trabajo

3.7 Aplicación en sistemas de abastecimiento de agua

Los mecanismos de formación de los THMs regulados, sus efectos sobre la salud y las tecnologías de tratamiento para su minimización se han investigado ampliamente, sin embargo existen pocos estudios publicados sobre los I-THMs a pesar de sus probados efectos negativos para la salud. La formación de I-THMs están afectados por la matriz del agua de origen, (especialmente la presencia de TOC, Br^- , I^- y pH), el proceso de tratamiento y factores ambientales / operacionales (temperatura, tiempo de contacto, dosis de desinfectante). La presencia de I-THMs en aguas de Abastecimiento está ligado principalmente al tratamiento de cloraminación, pero también al proceso de oxidación por ozono, cloro, permanganato potásico y dióxido de cloro (Tabla I.6. Capítulo Introducción)

Los puntos de muestreo fueron seleccionados para evaluar la formación de THMs en diferentes condiciones de procesos de tratamiento, agua bruta de origen y sistemas de distribución. El agua analizada procedía de origen superficial desde el embalse del Chanza, tratada en la ETAP de Aljaraque (proceso convencional) y ETAP de Lepe (proceso convencional y proceso de tratamiento avanzado) así como otras pequeñas plantas a pie de pequeños embalses (Jarrama, Encinasola y Cumbres de San Bartolomé) con proceso de tratamiento convencional. También se evaluó la presencia de los 10 THMs en agua de origen subterráneo con tratamiento de desinfección (Jabugo e Hinojales). Las muestras del sistema de distribución de Lepe y Riotinto se tomaron en puntos de muestreo localizados a una distancia de 2 a 45 kilómetros desde la ETAP y tiempo de retención entre 23 y 73 horas. Los análisis se realizaron por triplicado.

La configuración del muestreo y datos de los sistemas de abastecimiento estudiados se muestra en la Figura V.7. y Tabla V.7 Los resultados se muestran en la Tabla V.6.

Las concentraciones de THMs regulados en aguas procedentes de ETAPs que tratan aguas superficiales de embalses (S1, S2, S3, S4, S6) estuvieron en el rango entre 36,2 and 26,4 $\mu\text{g/L}$. Se obtuvieron concentraciones de THMs regulados menores en aguas de procedencia subterránea S7 y S8 o mezclas S5: (2,4-9,4 $\mu\text{g/L}$). Cuando el agua es oxidada con permanganato potásico la concentración de cloroformo es alta (41-72 % del total de THMs regulados), sin embargo cuando se trató con ozonización la proporción de halometanos bromados y clorobromados fue la mayor que con tratamiento de

sólo cloración alcanzando 73 % del total de los THMs regulados. La concentración de bromoformo fue mayor en aguas oxidada con ozono (5,9 µg/L) que con permanganato (1,2 µg/L). Se observó que la concentración de THMs regulados se incrementa durante el sistema de distribución, afectado por los procesos de cloración y el tiempo de contacto.

En muestras de agua con oxidación por permanganato potásico (S1, S2, S4, S5, S6) los I-THMs se detectaron a bajas concentraciones (Σ I-THM rango 17 a 4 ng/L). Las especies identificadas fueron CHCl_2I (3-18 ng/L), CHClI_2 (8-12 ng/L), CHBrI_2 (2-6 ng/L), CHBrClI (4-7 ng/L) y CHI_3 (1-6 ng/L). No se detectó CHBr_2I en ninguna muestra. El comportamiento de las especies de I-THMs es diferente a los THMs regulados, un pequeño incremento en la concentración de CHCl_2I se observó en muestras desde diferentes depósitos probablemente debido a las rechloraciones. El CHI_3 no se detectó en muestras de depósitos, probablemente porque el incremento del tiempo de contacto favorece la oxidación.

Las mayores concentraciones de I-THMs (Σ I-THM: 126.9 ng/L) se obtuvieron en el punto S3 que usa una configuración de planta de ozono y adsorción/filtración mediante carbón activo granular. Sólo dos de los seis posibles compuestos I-THMs fueron identificados en ésta muestra CHCl_2I (43.0 ng/L) y CHBrClI (83.9 ng/L). Sin embargo solo CHCl_2I se identificó en el sistema de distribución con concentración menor dependiendo del tiempo de contacto y la distancia desde la ETAP al depósito.

Finalmente, no se detectó ningún I-THMs en aguas de Abastecimiento procedente de aguas subterráneas (S7 y S8).

Tabla V.6 Presencia de 10 THMs (n=3) en sistemas de abastecimiento de Huelva

Nº	CHCl ₃ (µg/L)	CHBrCl ₂ (µg/L)	CHBr ₂ Cl (µg/L)	CHBr ₃ (µg/L)	ΣTHMs (µg/L)	CHCl ₂ I (ng/L)	CHBrClI (ng/L)	CHBr ₂ I (ng/L)	CHClI ₂ (ng/L)	CHBrI ₂ (ng/L)	CHI ₃ (ng/L)	Σ I-THM (ng/L)
S1	12,2	9,3	5,5	0,8	27,8	18	<LD	<LD	12	6	1	37
S2	11,8	8,7	6,8	1,2	28,5	9	7	< LD	9	< LD	2	27
S2,1	25,1	18,7	9,3	1,3	54,4	16	6	< LD	12	5	< LD	39
S3	3,9	12,0	16,4	5,9	36,2	43,0	83,9	< LD	< LD	< LD	< LD	126,9
S3,1	26,4	18,7	19,6	5,6	70,3	20,8	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	20,8
S3,2	30,8	25,4	20,6	5,4	82,2	11,7	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	11,7
S4	19,9	7,3	1,8	0,2	29,2	15	6	< LD	12	5	< LD	38
S4,1	40,7	14,1	4,7	0,6	60,1	18	4	< LD	12	5	6	45
S5	2,0	0,1	0,1	0,2	2,4	7	4	< LD	8	2	< LD	21
S6	18,9	5,6	1,7	0,2	26,4	3	< LD	< LD	9	5	< LD	17
S7	4,3	0,6	1,4	2,1	8,4	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
S8	3,9	1,2	2,1	2,2	9,4	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Tabla V.7 Sistemas de abastecimiento. Zona de muestreo

Nº	Punto de muestreo	ETAP	Capac Produc (m ³ /d)	Recurso	Proceso tratamiento	Sistema distribución
S1	Agua tratada	ALJ. WTP	47.500	Superficial Chanza Embalse	Pre-KMnO ₄ , CFS, SF, GAC, NaClO	Depósito cabecera + Depósitos con recloración
S2	Agua tratada	LEP. WTP	86.400	Surface Chanza Embalse	Pre-KMnO ₄ , CFS, SF, GAC, NaClO	Depósito cabecera + 4 Depósitos con recloración
S2.1	Depósito Ayamonte				Recloración NaClO	
S3	Agua tratada	LEP. WTP	86.400	Superficial Chanza Embalse	Pre-Ozonación, CFS, SF, GAC, NaClO	Depósito cabecera + 4 Depósitos con recloración
S3.1	Ayam. Depos				Recloración NaClO	
S3.2	I.Can. Depos				Recloración NaClO	
S4	Agua tratada	RTI. WTP	8.640	Superficial Jarrama Depo	Pre-KMnO ₄ , CFS, SF, GAC, NaClO	Depósito cabecera + 3 Depósitos con recloración
S4.1	Fcor. Deposi				Recloración NaClO	
S5	Agua tratada	ENC. WTP	1.000	50% Superf. 50% Subterr.	Pre-KMnO ₄ , CFS, SF, NaClO	Depósito cabecera + Distribución directa
S6	Agua tratada	CSB. WTP	800	Superficial C.S. Bart. Dep	Pre-KMnO ₄ , CFS, SF, GAC, NaClO	Depósito cabecera + Distribución directa
S7	Depósito	R. JABU	300	Subterránea	Desinfección NaClO	Directo.
S8	Depósito	R. HINOJ	600	Subterránea	Desinfección NaClO.	Directo

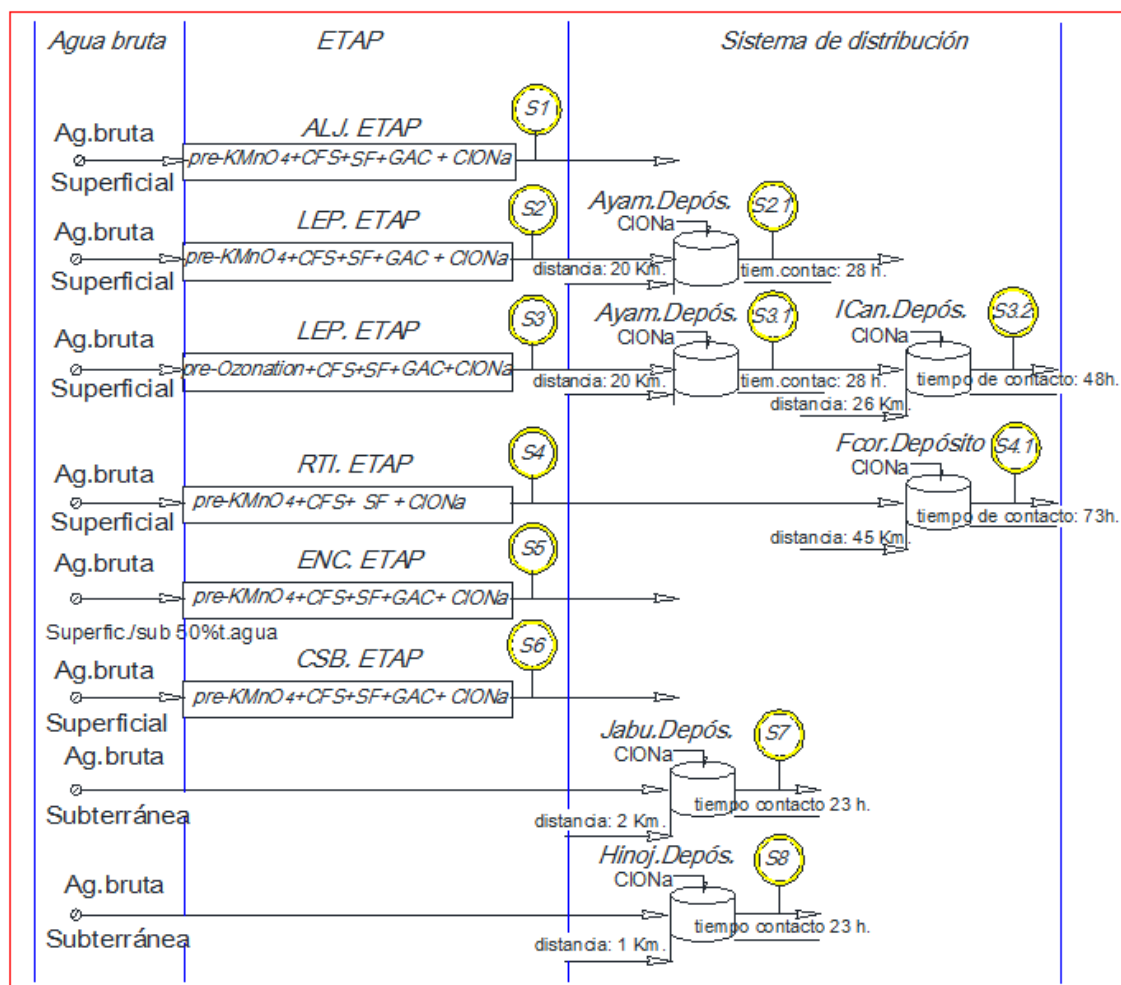


Fig.V.7 Esquema de zonas de abastecimiento analizadas.

4. CONCLUSIONES

- Se ha desarrollado un nuevo nuevo método para la determinación simultánea de THMs regulados y THMs emergentes iodados. El método se ha basado, por primera vez, en HF-LPME y GC- μ ECD/MS.
- Las variables que afectan a la extracción fueron optimizados mediante ensayos univariantes y con un diseño multivariante, diseño compuesto central rotatable (RCCD).
- Se validó el método obteniendo buena linealidad, reproducibilidad y precisión. Los límites de detección obtenidos son muy bajos y responden a los requisitos de aplicación de aguas potables, con valores de I-THMs del orden de ng/L.
- El método emplea membrana de fibra hueca, permite la extracción de los analitos de forma rápida y sencilla con una elevada eficiencia de extracción, emplea muy bajos volúmenes de disolventes, evitando problemas de contaminación cruzada al emplear piezas de fibra desechables. El método es aplicable a diferentes matrices de agua.
- En el análisis de I-THMs en aguas de siete sistemas de abastecimiento, las mayores concentraciones de I-THMs, particularmente CHBrClI y CHCl_2I se detectaron en aguas tratadas con proceso avanzado con preozonización, no siendo detectados estos compuestos en el agua del sistema de distribución. El tratamiento convencional con preoxidación con permanganato produjo I-THMs en el sistema de distribución, en muy baja concentración (CHCl_2I , CHBrClI, CHClI_2 , CHBrI_2 y CHI_3 entre 1 y 18 ng/L. En aguas de origen subterráneo no se detectó ningún I-THMs.

REFERENCIAS

- Allard, S., Charrois, J.W.A., Joll, C.A. and Heitz, A., 2012. Simultaneous analysis of 10 trihalomethanes at nanogram per liter levels in water using solid-phase microextraction and gas chromatography mass-spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1238, 15-21.
- Allonier, A.-S., Khalanski, M., Bermond, A. and Camel, V., 2000. Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography. *Talanta* 51 (3), 467-477.
- Armelle Hebert, D.F., Dorothée Lenes, David Benanou, Severine Jacob, Caherine Arfi, Lucie Lambolez, Yves Levi., 2010. Innovate method for prioritizing emerging disinfection by-products (DBPs) in drinking water on the basis of their potential impact on public health. *Water Research* 44, 3147-3165.
- B. Cancho, C.F., A. Diaz, and F. Ventura., 2001. Determination of the odor threshold concentrations of iodinated trihalomethanes in drinking water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 1881-1884.
- Bahri, M. and Driss, M.R., 2010. Development of solid-phase microextraction for the determination of trihalomethanes in drinking water from Bizerte, Tunisia. *Desalination* 250 (1), 414-417.
- Basheer, C., Balasubramanian, R. and Lee, H.K., 2003. Determination of organic micropollutants in rainwater using hollow fiber membrane/liquid-phase microextraction combined with gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1016 (1), 11-20.
- Basheer, C., Lee, H.K. and Obbard, J.P., 2004. Application of liquid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for the determination of polychlorinated biphenyls in blood plasma. *Journal of Chromatography A* 1022 (1–2), 161-169.
- Biziuk, M., Namieśnik, J., Czerwiński, J., Gorlo, D., Makuch, B., Janicki, W., Polkowska, Ż. and Wolska, L., 1996. Occurrence and determination of organic pollutants in tap and surface waters of the Gdańsk district. *Journal of Chromatography A* 733 (1–2), 171-183.
- Box, G.E.P. and Wilson, K.B., 1951. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)* 13 (1), 1-45.

- Cancho, B., Ventura, F., Galceran, M., Diaz, A. and Ricart, S., 2000. Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes. *Water Research* 34 (13), 3380-3390.
- Cancho, B., Ventura, F. and Galceran, M.T., 1999. Solid-phase microextraction for the determination of iodinated trihalomethanes in drinking water. *Journal of Chromatography A* 841 (2), 197-206.
- Castello, G., Gerbino, T.C. and Kanitz, S., 1986. Sensitivity and linearity of headspace and liquid—liquid extraction techniques for gas chromatographic analysis of halocarbons in water. *Journal of Chromatography A* 351, 165-175.
- Chang, C.C. and Her, G.R., 2000. On-line monitoring trihalomethanes in chlorinated water by membrane introduction—fast gas chromatography mass—spectrometry. *Journal of Chromatography A* 893 (1), 169-175.
- Chen, P.-S. and Huang, S.-D., 2006. Determination of ethoprop, diazinon, disulfoton and fenthion using dynamic hollow fiber-protected liquid-phase microextraction coupled with gas chromatography—mass spectrometry. *Talanta* 69 (3), 669-675.
- Cho, D.H., Kong, S.H. and Oh, S.G., 2003. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. *Water Research* 37 (2), 402-408.
- Ghambarian, M., Yamini, Y. and Esrafil, A., 2012. Developments in hollow fiber based liquid-phase microextraction: principles and applications. *Microchimica Acta* 177 (3), 271-294.
- Gioia, M.L.D., Leggio, A., Pera, A.L., Liguori, A., Napoli, A. and Siciliano, C., 2004. SPE—GC—MS Analysis of Chloroform in Drinking Water. *Chromatographia* 60 (5), 319-322.
- Golfonopoulos, S.K., Lekkas, T.D. and Nikolaou, A.D., 2001. Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water. *Chemosphere* 45 (3), 275-284.
- Gómez-Ariza, J.L., García-Barrera, T., Lorenzo, F. and González, A.G., 2005. Optimisation of a pressurised liquid extraction method for haloanisoles in cork stoppers. *Analytica Chimica Acta* 540 (1), 17-24.
- Hansson, R.C., Henderson, M.J., Jack, P. and Taylor, R.D., 1987. Iodoform taste complaints in chloramination. *Water Research* 21 (10), 1265-1271.

- Hunter, B.a., 1957. Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces. *Ann. Math. Stat.* 28, 195-214.
- Ikem, A., 2010. Measurement of volatile organic compounds in bottled and tap waters by purge and trap GC–MS: Are drinking water types different? *Journal of Food Composition and Analysis* 23 (1), 70-77.
- Kuivinen, J. and Johnsson, H., 1999. Determination of trihalomethanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography. *Water Research* 33 (5), 1201-1208.
- Lara-Gonzalo, A., Sánchez-Uría, J.E., Segovia-García, E. and Sanz-Medel, A., 2008. Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC-MS. *Talanta* 74 (5), 1455-1462.
- Luo, Q., Chen, X., Wei, Z., Xu, X., Wang, D. and Wang, Z., 2014. Simultaneous and high-throughput analysis of iodo-trihalomethanes, haloacetonitriles, and halonitromethanes in drinking water using solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry: an optimization of sample preparation. *Journal of Chromatography A* 1365, 45-53.
- Manso, J., García-Barrera, T. and Gómez-Ariza, J.L., 2011. New home-made assembly for hollow-fibre membrane extraction of persistent organic pollutants from real world samples. *Journal of Chromatography A* 1218 (44), 7923-7935.
- Manso, J., Larsson, E. and Jönsson, J.Å., 2014. Determination of 4'-isobutylacetophenone and other transformation products of anti-inflammatory drugs in water and sludge from five wastewater treatment plants in Sweden by hollow fiber liquid phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* 125, 87-93.
- Merib, J., Simão, V., Dias, A.N. and Carasek, E., 2013. Simultaneous determination of trihalomethanes and organochlorine pesticides in water samples by direct immersion-headspace-solid phase microextraction. *Journal of Chromatography A* 1321, 30-37.
- MINITAB. R ® Release 16 Statistical Software for Windows, 2010. Minitab Inc. State College, PA, USA.
- Nieuwenhuijsen, M.J., Toledano, M.B., Bennett, J., Best, N., Hambly, P., de Hoogh, C., Wellesley, D., Boyd, P.A., Abramsky, L., Dattani, N., Fawell, J., Briggs, D., Jarup, L. and Elliott, P., 2008. Chlorination Disinfection By-

Products and Risk of Congenital Anomalies in England and Wales. *Environmental Health Perspectives* 116 (2), 216-222.

Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D., Golfinopoulos, S.K. and Kostopoulou, M.N., 2002. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water. *Talanta* 56 (4), 717-726.

Rahnama Kozani, R., Assadi, Y., Shemirani, F., Milani Hosseini, M.R. and Jamali, M.R., 2007. Determination of Trihalomethanes in Drinking Water by Dispersive Liquid–Liquid Microextraction then Gas Chromatography with Electron-Capture Detection. *Chromatographia* 66 (1), 81-86.

Richardson SD, F.F., Ellington JJ, Crumley FG, Buettner KM, et al. , 2008. Occurrence and Mammalian Cell Toxicity of Iodinated Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Environ Sci Technol* 42, 8330–8338.

Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R. and DeMarini, D.M., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research* 636 (1-3), 178-242.

Rosero, M.M., Aguirre, M., Pezo, D., Taborda, G., Dussán, C. and Nerin, C., 2012. Solventless Microextraction Techniques for Determination of Trihalomethanes by Gas Chromatography in Drinking Water. *Water, Air, & Soil Pollution* 223 (2), 667-678.

Ruiz-Bevia, F., Fernandez-Torres, M.J. and Blasco-Alemany, M.P., 2009. Purge efficiency in the determination of trihalomethanes in water by purge-and-trap gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* 632 (2), 304-314.

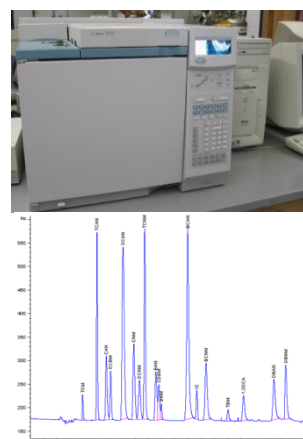
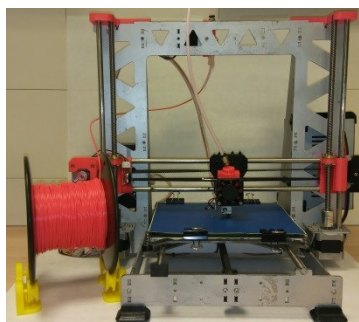
S. Pedersen-Bjergaard, K.E.R., 1999. *Anal. Chem.* 71, 2650.

San Juan, P.M., Carrillo, J.D. and Tena, M.T., 2007. Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of trihalomethanes from drinking water. *Journal of Chromatography A* 1139 (1), 27-35.

Sarafraz-Yazdi, A. and Amiri, A., 2010. Liquid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 29 (1), 1-14.

Serrano, A. and Gallego, M., 2007. Rapid determination of total trihalomethanes index in drinking water. *Journal of Chromatography A* 1154 (1–2), 26-33.

- Tor, A. and Aydin, M.E., 2006. Application of liquid-phase microextraction to the analysis of trihalomethanes in water. *Analytica Chimica Acta* 575 (1), 138-143.
- USEPA 1998 Method 551.1. Determination of chlorinated disinfection by-products, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatograph with electron capture detection. , Office of Water. Technical Support Center, Cincinnati OH 45268.
- Vora-adisak, N. and Varanusupakul, P., 2006. A simple supported liquid hollow fiber membrane microextraction for sample preparation of trihalomethanes in water samples. *Journal of Chromatography A* 1121 (2), 236-241.
- Wolska, L., Olszewska, C., Turska, M., Zygmunt, B. and Namieśnik, J., 1998. Volatile and semivolatile organo-halogen trace analysis in surface water by direct aqueous injection GC-ECD. *Chemosphere* 37 (13), 2645-2651.
- Yao, H., Sun, P., Minakata, D., Crittenden, J.C. and Huang, C.-H., 2013. Kinetics and Modeling of Degradation of Ionophore Antibiotics by UV and UV/H₂O₂. *Environmental Science & Technology* 47 (9), 4581-4589.
- Zhao, R.S., Lao, W.J. and Xu, X.B., 2004. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination. *Talanta* 62 (4), 751-756.



CAPÍTULO VI

**MICROEXTRACCIÓN CON FIBRA
HUECA EN ESPIRAL ASISTIDA POR
EFERVESCENCIA (EA-SHF-LPME)
PARA ANÁLISIS DE DBPs
EN AGUAS DE CONSUMO**

RESUMEN

El estudio de halonitrometanos (HNMs), haloacetoniros (HAN) y halocetonas (HKs) en el agua potable ha despertado un interés creciente en la última década debido a su toxicidad, significativamente mayor que los subproductos de desinfección regulados (DBPs). La preocupación por el conocimiento de los mecanismos de formación de éstos compuestos y sus efectos sobre la salud, motiva el desarrollo de nuevos y eficientes métodos analíticos para su control.

El objetivo de éste trabajo fue el análisis simultáneo de dieciocho DBPs de cuatro grupos diferentes (4 THMs, 6 HNMs, 6 HANs y 2 HKs). Los DBPs fueron extraídos mediante microextracción en fase líquida con fibra hueca (HF LPME) en configuración de espacio de cabeza usando piezas de 10 cm dispuestos en forma de espiral (SHF). El análisis se realizó mediante GC- μ ECD, verificando la identificación mediante GC-MS. Con el fin de facilitar la operación de extracción, mejorando la precisión y reduciendo las manipulaciones de la fibra durante la operación de extracción, se utilizó un innovador dispositivo especialmente diseñado con tecnología CAD/CAM empleando software Autodesk Autocad Inventor y 3D CURA y construido en material termoplástico ácido poliláctico (PLA) por extrusión con impresora 3D de código abierto Prusa i3 p3steel. Inicialmente se investigaron las variables que afectan a la extracción de los DBPs mediante HF LPME (disolvente aceptor, configuración de extracción, temperatura, tiempo, longitud de fibra, velocidad de agitación, pH, efecto salino, modificador orgánico); seguidamente se investigó la mejora del proceso de extracción mediante la aplicación de burbujas de CO₂ generadas por efervescencia con una mezcla de ácido cítrico y bicarbonato sódico, estudiando y optimizando las variables de extracción. El nuevo método HS EA-SHF-LPME /GC- μ ECD obtuvo una elevada eficiencia de extracción, con factor de enriquecimiento (Ee) entre 13,1 y 140,1, superior al método sin efervescencia (excepto para TCM, DBCM, BNM, TCNM, TCAN). Los límites de detección (LD) obtenidos fueron bajos, en el rango de 10-35, 12-145, 17-79 y 10-16 ng/L para THMs, HNMs, HANs y HKs respectivamente; en el proceso de validación del método se obtuvo buena linealidad, buena repetibilidad (RSD% 4,7 a 12,8) y recuperación en el rango de 79 a 112%. El nuevo método se aplicó para la determinación simultánea de los 18 DBPs en muestras de agua de suministro de seis sistemas de distribución de la provincia de Huelva, con diferentes procesos de tratamiento. Además de THMs, se detectó BNM,

BCAN, DBAN DCAN y 1,3-DCA en concentraciones de 0,49-3,43, 0,17-2,63, 2,13, 0,13-0,79 y 1,02 µg/L, respectivamente.

El trabajo que se describe en éste Capítulo ha sido enviado para publicación: A. Domínguez-Tello, A. Arias-Borrego, Tamara García-Barrera, J.L. Gómez Ariza *"Effervescence-assisted spiral-hollow fiber liquid phase microextraction (EA-SHF-LPME) for the simultaneous determination of disinfection by products in drinking water"* (2017) a la revista Journal of Chromatography A

1. INTRODUCCIÓN

La desinfección del agua de abastecimiento público es una práctica imprescindible en salud pública, para la protección de los consumidores ante enfermedades de transmisión hídrica; sin embargo el proceso de desinfección no es inocuo, se forman subproductos de desinfección (DBPs), compuestos no deseados a los que está expuesta toda la población en diferente grado (Villanueva et al., 2015). Los trihalometanos fueron los primeros DBPs descubiertos, en 1974 (Bellar et al., 1974; Rook 1974) y han sido ampliamente estudiados en los últimos cuarenta años. THMs y ácidos haloacéticos (HAAs) son los DBPs más comunes encontrados en el agua de consumo en todo el mundo y típicamente han sido considerados marcadores de la presencia global de DBPs.

Estudios epidemiológicos han revelado correlación entre la exposición a THMs a largo plazo y un mayor riesgo de cáncer. Basándose en la creciente evidencia de efectos adversos para la salud asociados a estos compuestos, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos y la UE establecieron niveles máximos de 80 µg/L y 100 µg/L respectivamente para THM totales en agua potable (Villanueva et al., 2015).

Se han desarrollado diferentes métodos analíticos para la determinación de THMs regulados en agua potable, siendo los más empleados los basados en cromatografía de gases con detección por captura de electrones (ECD) y espectrometría de masas (MS). El detector de ECD es generalmente más sensible que el detector de masas, para compuestos orgánicos halogenados, aunque el detector de masas es más selectivo para la confirmación inequívoca de los compuestos detectados en las muestras (Nikolaou et al., 2002). Para la extracción y pre-concentración de THMs en muestras de agua se han empleado diversas técnicas: LLE (LLE GC ECD: LD 7-10 ng; LLE GC MS: LD 10-30 ng/L) (Nikolaou et al., 2002), LPME (HS LPME GC ECD: LD 150-400 ng/L, LPME GC ECD: LD 230-450 ng/L (Martí 2003)), HF LPME (HF LPME GC ECD: LD 18-49 ng/L (Rosero et al., 2012)). SPME (HS SPME GC MS: LD 3-20 ng/L (Bichsel et al., 2000)).

Los subproductos de desinfección nitrogenados (N-DBPs) son subproductos orgánicos que se pueden formar durante la desinfección de aguas ricas en nitrógeno orgánico e incluyen una variedad de subgrupos químicos entre los cuales se encuentran los haloacetoneitrilos (HANs) y halonitrometanos (HNMs). La presencia de N-DBP en el agua potable se ha relacionado con una elevada genotoxicidad y citotoxicidad en comparación con los DBP regulados (Bond et al., 2011). Este alto grado de citotoxicidad y genotoxicidad, especialmente en el caso de tricloronitrometano (TCNM) y bromonitrometano, se atribuye a la alta capacidad de reacción de los grupo nitro. Los bromo-cloro-nitrometanos bromados y mixtos son más genotóxicos que los nitrometanos clorados (Richardson et al., 2007). Por ello la Organización Mundial de la Salud (WHO) indica la limitación de concentraciones para dicloroacetoneitrilo (DCAN) y dibromoacetoneitrilo (DBAN) en agua potable, siendo de 20 µg/L y 70 µg/L respectivamente. En los Estados Unidos, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) estableció niveles de 6 y 20 µg/L para DCAN y DBAN respectivamente (USEPA 2007).

Las N-DBP pueden formarse durante el tratamiento de oxidación y desinfección del agua con cloro, cloramina, ozono-cloro o desinfección de ozono-cloramina. La ozonización previa a la cloración puede aumentar significativamente la formación de HNMs (Hoigné et al., 1988). La suma de los HNMs analizados representó respectivamente 3% y 1% de THMs sobre una amplia base de datos tomados en los EEUU entre los años 2000 a 2007. No se ha encontrado correlación significativa entre los niveles de HNMs y THMs en aguas (Bond et al., 2011). Las concentraciones de HNMs en las aguas potables suelen ser inferiores a las de los HANs, generalmente están en concentraciones inferiores a 5 µg/L, pero se ha demostrado que aumentan cuando se aplica ozonización previa a cloración o cloraminación (Krasner et al., 2006; Simpson et al., 1998).

El método tradicionalmente empleado para la determinación de HANs y HNMs en aguas es Method 551 USEPA, con extracción líquido-líquido y detección por GC ECD (J.W. Hodgson 1995; Liew et al., 2012). Otro método empleado a menudo para la determinación de éstos compuestos ha sido la SPME y detección por ECD o MS (Montesinos et al., 2012b) obteniendo LDs bajos, of 2 - 40 ng/L para los HANs bromados. La determinación simultánea de compuestos volátiles tales como HANs, HNMs y I-THMs se ha realizado mediante HS SPME con fibra CAR/PDMS/DVB y GC-MS, obteniendo muy bajos límites de detección, de 6 - 40 ng/L y 1 - 50 ng/L para HANs y HNMs respectivamente. (Luo et al., 2014). También se ha empleado microextracción

por gota en espacio de cabeza (HS SDME) con límites de detección entre 0,06 y 1,2 µg/L para los nueve HNMs, que mejora los LDs obtenidos con LLE-GC-MS 0,09–6 µg/L con el método convencional de USEPA, Method 551, reduciendo también el tiempo de extracción (Montesinos et al., 2011).

Las halocetonas (HKs) son un grupo de DBPs carbonícos halogenados, volátiles no reguladas que se pueden formar en la desinfección del agua con cloro, cloraminas, dióxido de cloro y combinaciones ozono-cloro. (Bougeard et al., 2010). Los HKs más frecuentemente detectados en aguas de consumo a bajas concentraciones han sido 1,1-dicloroacetona (1,1-DCA), 1,3-dicloroacetona (1,3-DCA) y 1,1,1-tricloroacetona (1,1,1-TCA) (Golfopoulos et al., 2005; Nikolaou et al., 2001). La absorción dérmica por contacto con agua potable durante el baño se ha considerado una importante vía de exposición a los HKs, también a los THMs (Xu et al., 2002). Hay un creciente interés en el conocimiento de los efectos sobre la salud de los grupos de halocetonas cloradas y bromadas; sin embargo son muy escasos los datos sobre técnicas analíticas, estabilidad y formación de estos DBP en el agua potable. Los niveles de HKs en el agua potable no han sido regulados en ningún país ya que, según la Organización Mundial de la Salud, no hay suficientes datos para proponer valores de referencia de ninguna cloroacetona, sin embargo, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) los ha incluido en la “Information Collection Rule” por su potencial toxicidad, aunque no se han definido las dosis de exposición (USEPA 2002).

El método convencional de determinación de HKs en agua potable se basa en una modificación del método USEPA 551.1 de determinación de compuestos orgánicos volátiles halogenados (COV), que incluye las especies 1,1-DCA y 1,1,1-TCA. Este método utiliza la extracción líquido-líquido (LLE) aunque con baja sensibilidad (LDs, 100-500 ng/L) (USEPA 1995). La eficacia de la técnica LLE ha sido estudiada comparativamente a otras técnicas analíticas, obteniendo la máxima sensibilidad para HKs, con el acoplamiento de cromatografía de gases y detección por ECD o MS, alcanzando límites de detección de 50 o 120 ng/L, respectivamente. El método LLE-GC-ECD ha sido el más sensible, seguido de LLE-GC-MS, para la determinación simultánea de THMs, HANs, HANs, HKs, hidrato de cloral y cloropicrin en agua potable (Nikolaou et al., 2002). Recientemente se ha desarrollado un método analítico para trece DBPs volátiles incluyendo los HKs por LLE-GC-MS, obteniendo muy bajos LDs, entre 3 y 14 µg/L (Liu et al., 2015). Se ha empleado la microextracción en fase líquida (MLLE) con inyector vaporizador a temperatura programada, que permite la inyección en el cromatógrafo de grandes

volúmenes de analito (50 µL), obteniendo bajos límites de detección para las catorce HKs (6-120 ng/L) (Serrano et al., 2014).

También la microextracción en fase sólida y detección por MS (SPME-GC-MS) ha sido empleada para la determinación de 1,1-DCA y 1,1,1-TCA, obteniendo límites de detección entre 100 y 180 ng/L respectivamente. Con HS-SPME/GC-ECD se ha obtenido valores bajos de LD, entre 0,3 y 8,3 ng/L, para 1,1-DCA y 1,1,1-TCA, respectivamente (Antoniou et al., 2006), aunque el método de extracción por SPME presentó problemas de baja reproducibilidad de la fibra o limitada capacidad de extracción debido a la reducida cantidad de material sorbente (Laaks et al., 2012). Recientemente un método basado en HS-SPME/GC-MS para la determinación de 14 HKs ha obtenido bajos LDs (10 HKs: 15-600 ng/L; 1,1-DCA and 1,1,1-TCA: 15 ng/L), con mejores resultados que el método convencional USEPA 551.1 (Serrano et al., 2015).

El objetivo del trabajo fue el análisis simultáneo de dieciocho DBPs de cuatro grupos (THMs, HNMs, HANs y HKs). La extracción se realizó mediante microextracción en fase líquida con fibra hueca. Esta técnica es simple, barata y con ventajas con respecto a la SPME como la ausencia de efecto memoria al no reutilizar las piezas de fibra; sin embargo a menudo la precisión no es buena, debido a alteraciones durante la extracción por la manipulación manual de la fibra, ya que ésta técnica aún no ha sido suficientemente automatizada (Johnson et al., 1991). Con el fin de reducir la manipulación manual de la fibra, simplificando y mejorando la repetibilidad del proceso de extracción, se diseñó un dispositivo soporte y se construyó por extrusión con una impresora 3D. Para el diseño se empleó el software Autodesk Autocad Inventor y para la fabricación, el software CURA 2,4 (Ultimaker, Netherland). El módulo soporte se construyó de material plástico (ácido poliláctico -PLA-) por extrusión o deposición fundida mediante impresora 3D de código abierto, Prusa i3 p3 steel.

La extracción se hizo con fibra hueca en disposición espiral (SHF) empleando el dispositivo soporte diseñado. Se estudiaron las variables que afectan a la extracción simultánea de los 18 DBPs, optimizando las condiciones de la extracción. A continuación, se estudió la mejora del proceso de extracción mediante la aplicación de burbujas de CO₂, generadas por una mezcla efervescente (ácido cítrico y bicarbonato sódico), estudiando y optimizando las condiciones de extracción asistida por efervescencia EA-SHF LPME. Ambos métodos fueron comparados, comprobándose la mejora global aportada por la efervescencia al proceso de extracción.

La detección y cuantificación se realizó mediante GC- μ ECD por su sensibilidad para los compuestos orgánicos electrófilos y halogenados. Seguidamente se realizó la confirmación de identificación de los diferentes picos cromatográficos por GC-MS. El nuevo método (EA-SHF LPME GC- μ ECD) se empleó para analizar el contenido de THMs, HNMs, HANs y HKs en muestras de agua de diferentes sistemas de abastecimiento.

2. EXPERIMENTAL. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Productos químicos, reactivos y materiales

Todos los compuestos patrón utilizados en este trabajo fueron de la mayor pureza disponible, 85 y 99,5 %. Los compuestos bromonitrometano (BNM, 90%), tricloronitrometano o cloropicrin (TCNM, 97,1%), cloroacetronitrilo (CAN, 99%), bromoacetronitrilo (BAN, 97%), dicloroacetronitrilo (DCAN, 98,4%), tricloroacetronitrilo (TCAN 98,8%), dibromoacetronitrilo (DBAN, 92,6%), bromocloroacetronitrilo (BCAN 99,4%), 1,3-dicloroacetona (1,3-DCA, 95 %), 1,1,1-tricloropropanona, (1,1,1-TCA, 99,2%), mezcla de THMs regulados a 200 μ g/ml de cloroformo (TBM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM), bromoformo (TBM) y 1,2 dibromopropano (empleado como patrón interno IS) fueron suministrados por Supelco, Sigma-Aldrich (Ballefonte. USA). El Cloronitrometano (CNM, 90-95%), dicloronitrometano (DCNM, >95%), bromocloronitrometano (BCNM 85-90%) y dibromonitrometano (DBNM, >90%) fueron suministrados por Cansyn Chem. Corp. (Toronto, Canada). Los compuestos disolventes y otros como tolueno, n-hexano, acetona, ter-butil metil eter (MTBE), sulfato sódico, ácido sulfúrico, se adquirieron en Teknokroma (Barcelona, España). 1-Octanol fue suministrado por Merck (Barcelona, España). Para el trabajo se emplearon membranas de fibra hueca de polipropileno Accurel Q 3/2 con un diámetro interior de 600 μ m, espesor de pared 200 μ m y un tamaño de poro de 0,2 μ m; dichas membranas fueron suministradas por Wuppertal (Alemania). El agua ultrapura (18 M Ω cm) empleada en el trabajo, se obtuvo a partir de un equipo purificador Milli-Q de Millipore (Watford, UK).

2.2 Soluciones stock intermedias y de trabajo

Se prepararon soluciones stock y soluciones intermedias de cada DBP diana, diluyendo en metanol a 2000 mg/L y 10 mg/L, respectivamente. Como

patrón interno (IS) se empleó 1,2-dibromopropano, preparado en metanol a 5 mg/L, para incorporar a las soluciones de trabajo a una concentración de 5 µg/L. Las soluciones stock e intermedias se almacenaron en ausencia de luz, en congelador a -20 °C durante un máximo de un mes. La solución de trabajo se prepararon diriamente a una concentración de 20 µg/L de cada compuesto a partir de agua ultra pura.

2.3 Muestreo

El método desarrollado fue aplicado para la determinación simultánea de DBPs en aguas de consumo. Para ello se tomaron muestras de seis sistemas de distribución de agua de la provincia de Huelva. Entre las muestras analizadas, cuatro de los sistemas de distribución disponían de plantas que operaron con proceso de tratamiento avanzado con preozonización y adsorción con carbono granular activo (GAC): ETAPs de Aljaraque (1), Lepe (D70/2009), La Palma (5) y Tinto (3), esta última sin GAC. Las otras dos aguas procedían de plantas con procesos convencionales de tratamiento: ETAP Riotinto (4) y ETAP Andévalo (5). Se tomaron muestras de agua de los depósitos situados aguas debajo de las correspondientes ETAPs: Depósito de San Bartolomé (R SB (1)), Depósito de Ayamonte (R AY (2)), Depósito de Moguer (R MG (3)), Depósito de Beas (R BE (3)), Depósito de Zalamea (R ZL (4)), Depósito de Fuente la Corcha (R FC (4)), Depósito de Bollullos (R BL (5)) y Depósito de Tharsis (R TH (6)).

Las muestras se recogieron en el grifo de cada punto de muestreo. Para asegurar la representatividad, antes de cada toma se dejó correr el agua durante un tiempo aproximado de cinco minutos. Las muestras se llenaron de agua hasta el rebose, sin espacio de cabeza. Se emplearon botes de vidrio topacio opaco de 125 ml con tapón de rosca con junta de teflón. El transporte a laboratorio se realizó mediante neveras refrigeradas con bolsas de hielo, a una temperatura de 4 °C aproximadamente. Para asegurar la estabilidad de los analitos, las muestras se acidificaron inmediatamente a pH 3 por adición de 250 µl de H₂SO₄ 0,1 M y se mantuvieron en frío (4 °C) hasta su análisis. En estas condiciones de pH no se considera necesario la adición de agente inhibidor de cloro para detener la acción del cloro residual. A 4 °C la mayoría de los analitos se mantienen estables durante al menos una semana, a excepción del dibromonitrometano, que sólo tiene un tiempo de estabilidad de aproximadamente un día, (Dodd et al., 2006; Montesinos et al., 2012b), por lo

que el análisis de cada muestra se realizaron dentro del plazo de 24 desde el muestreo.

2.4 Procedimiento de extracción mediante SHF-LPME

2.4.1 Dispositivo soporte para microextracción con fibra hueca

El reciente desarrollo del concepto RepRap, o prototipador rápido de autoreplicación de código abierto, ha facilitado la puesta a disposición de impresoras de polímeros en 3D al público general a bajo coste. La tecnología de impresión 3D permite de forma novedosa la fabricación digital distribuida a gran escala. Los polímeros actualmente utilizados para la fabricación de piezas por impresión 3D basadas en RepRap son el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y el ácido poliláctico (PLA) (Tymrak et al., 2014). Esta tecnología está siendo utilizada actualmente para la fabricación de piezas de arte, juguetes, artículos domésticos y piezas de instrumentos (Pearce 2012). Según nuestros datos aún no se ha empleado para fabricación de piezas aplicables en análisis químico.

En este trabajo se ha diseñado un soporte modular formado por varias piezas ensambladas, que según la disposición de montaje se puede utilizar para extracción en espacio de cabeza (HS) o para extracción directa (DE). Las piezas fueron diseñadas utilizando CAD/CAM (Diseño Asistido por Ordenador / Fabricación Asistida por Ordenador), empleando el software Autodesk Autocad Inventor para el diseño y el software CURA 2,4 (Ultimaker, Netherland) para la fabricación. Se utilizó una impresora 3D de código abierto, modelo prusa i3 p3steel. Las piezas del soporte de extracción se construyeron por extrusión con la impresora 3D, usando ácido poliláctico blanco (PLA). En las Figuras VI.1 y VI.2 se muestra un despiece del soporte de extracción y el conjunto de extracción ensamblado sobre vial. En la Figura VI.3 se muestra la impresora 3D empleada y el dispositivo soporte obtenido y empleado en los ensayos.

2.4.2 Extracción de DBPs mediante (SHF)

El uso de membranas de fibra hueca para la extracción de analitos sobre muestras líquidas de volúmenes reducidos presenta dificultades mecánicas cuando se requieren longitudes de fibra superiores a 8 cm en disposición convencional (I o U) y agitación mecánica. En tales casos, es recomendable la disposición de la fibra hueca en espiral, pero esta disposición es difícil de aplicar sin un dispositivo soporte adecuado.

En este trabajo se utilizaron piezas de fibra hueca de 10 cm de longitud en forma de espiral. La extracción se realizó en espacio de cabeza, tomando 8 mL de muestra sobre un vial de 20 mL. Para la realización de las sucesivas extracciones de forma sencilla y en condiciones repetibles se utilizó el nuevo dispositivo soporte, como sigue:

La fibra hueca se cortó en piezas de 10 cm. Antes de su uso, cada pieza se limpió por inmersión en acetona durante cinco minutos para eliminar cualquier resto de contaminante, luego se secó al aire durante aproximadamente dos minutos.

A continuación, se unió un extremo de la fibra limpia a la aguja de la jeringa del dispositivo; el otro extremo de la fibra se enrolló en espiral sobre el posicionador de fibra hueca haciendo pasar el extremo de la fibra a través del orificio de la pieza de cierre y vaciado, girando dicha pieza hasta disponer la fibra en espiral. Para impregnar los poros de fibra con el disolvente orgánico, se introdujo el dispositivo soporte con la fibra en un vial de 20 mL conteniendo el disolvente aceptor (1-octanol) durante aproximadamente 2 minutos. A continuación, se llenó el interior de la fibra con la fase orgánica, aspirando con la jeringa, haciendo pasar por su interior, aproximadamente 1 ml de 1-octanol que quedó recogido en el émbolo.

Una vez impregnados los poros de la fibra, el conjunto soporte se retiró del vial y el disolvente octanol contenido en el émbolo de la jeringa fue vaciado lentamente a través de la fibra asegurando el llenado del diámetro interior de la misma evitando burbujas de aire. Finalmente, el extremo de la fibra se taponó con una punta de aguja

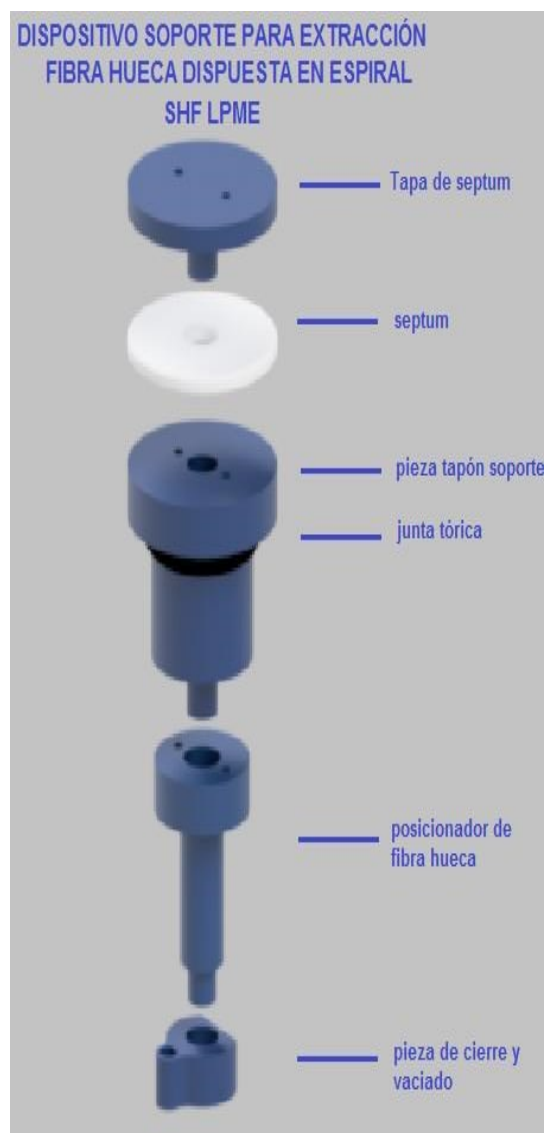


Fig.VI.1 Despiece del dispositivo soporte de fibra para extracción en espiral (SHF)

(o por presión con pinza plana).

Para la extracción, el soporte con la fibra se introdujo en un vial de 20 mL, asegurando un cierre hermético por ajuste de la pieza tapón al vial, con la junta tórica. Anteriormente en el vial se introdujo una barra magnética de agitación y las cantidades de compuestos sólidos requeridos para los ensayos de extracción (sulfato sódico, ácido cítrico, bicarbonato sódico). La muestra de agua se introdujo con una jeringa para evitar pérdidas de analitos por arrastre de burbujas al comienzo de la efervescencia.

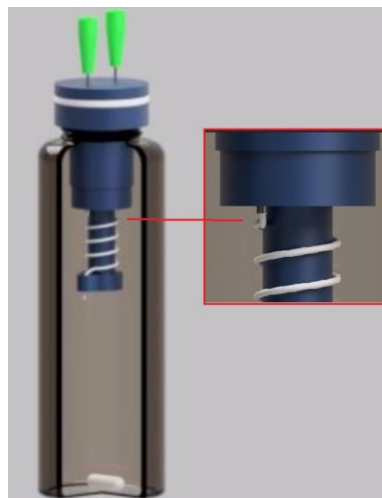


Fig.VI.2 Extracción con dispositivo soporte de fibra (SHF)

El proceso de extracción de los DBPs se realizó durante 30 minutos a 45 °C, con una velocidad de agitación de 200 rpm. Una vez terminada la extracción, el dispositivo soporte con la fibra hueca se retiró del vial, se separó la punta de aguja o tapón del extremo de la fibra y con la ayuda de una jeringa con aire se expulsó el extracto contenido en el interior de la fibra recogiénolo en un vial de 1,5 mL con inserto de 250 μ L. Para el análisis cromatográfica se inyectó 1 μ L de extracto en el GC- μ ECD.

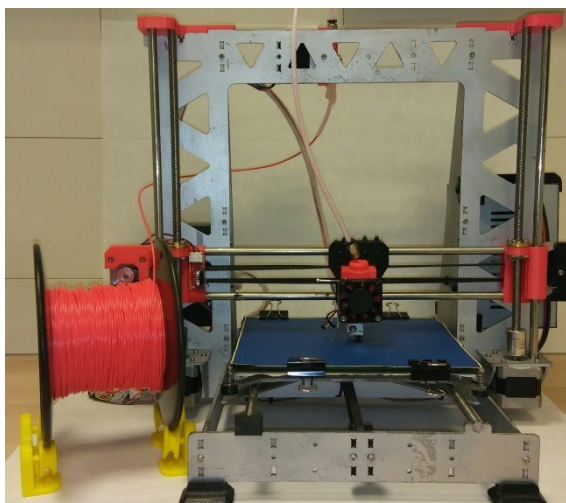


Fig.VI.3 Impresora 3D prusa i3 p3steel



dispositivo
soporte



2.5 Análisis de DBPs

El análisis simultáneo de los 18 DBPs se realizó por cromatografía de gases con detector de captura de electrones empleando un cromatógrafo Agilent 6890N GC (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE.UU.) equipado con detector de captura de electrones ^{63}Ni (GC- μ ECD). La separación cromatográfica se hizo con una columna DB-5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm (Agilent Technologies). El cromatógrafo operó con las siguientes condiciones: Inyección de extracto en modo split con ratio 1:10 (12 mL/min), se empleó Helio (99,999%) como gas portador con un flujo de paso a través de la columna de 1 mL/min; La temperatura de inyección fue de 170 °C. La rampa de temperatura empleada en el horno del cromatógrafo fue: 35 °C durante 2 min, posteriormente incremento de 2 °C/min hasta 65 °C, manteniendo durante 1 minuto, a continuación incremento de 6 °C/min hasta 110 °C, manteniendo durante 1 min y finalmente incremento a 20 °C/min hasta 180 °C, manteniendo durante 2 minutos, con un tiempo total de rampa de 34 minutos. La temperatura del detector se mantuvo a 280 °C. Se utilizó nitrógeno (99,999%) como gas auxiliar “make-up” a un flujo de 60 mL/min. Para la adquisición y evaluación de datos cromatográficos se empleó el software ChemStation (versión A0903).

Los extractos fueron simultáneamente analizados en un cromatógrafo de gases acoplado con detector espectrómetro de masas con trampa de iones ITQ 900 Thermo Fisher Scientific (Thermo Fisher Scientific Spa, Ródano, Milán, Italia). La detección espectrométrica se realizó por impacto de iones (EI) con una fuente de ionización electrónica a 70 eV en modo SIM. Se empleó una columna cromatográfica DB-5 MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm (Agilent Technologies). La rampa de temperaturas empleada en el horno del GC-MS fue la misma que se empleó para GC-ECD. El puerto de inyección se programó a 230 °C y la línea de transferencia a 225 °C. Se empleó Helio como gas portador con un flujo constante de 1 mL/min. La identificación de los analitos se hizo en base a la comparación de tiempo de retención con respecto a patrones de referencia y según las características del espectro de masas. Los iones seleccionados para la identificación y cuantificación de los DBPs se muestran en la Tabla VI. 1, basado NIST Mass Spectral Library.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Optimización de la extracción

3.1.1 Efectos de las variables de operación (disolvente aceptor, modo de extracción y longitud de fibra)

Como primer paso se estudiaron las variables de extracción simultánea de los 18 DBPs. Para ello se prepararon soluciones de trabajo de 10 µg/L de cada DBP y 20 µg/L de 1,2-dibromopropano empleado como patrón interno (IS) en agua milli-Q. En todos los ensayos se introdujo el patrón interno con objeto de minimizar la incertidumbre asociada con el proceso de extracción y para facilitar la intercomparación de los resultados.

Las extracciones se realizaron con piezas de fibra hueca Accurel Q 3/2 de polipropileno de 7 cm de longitud dispuestas en U. En cada ensayo se tomó 8 mL de muestra, en viales de 20 mL. La extracción se realizó en condiciones iniciales de temperatura 30 °C durante 20 minutos y 700 rpm de velocidad de agitación. Todos los ensayos se realizaron por triplicado, considerando el valor promedio. Los resultados se analizaron mediante el área relativa de pico de cada analito (relación entre el área de pico obtenido para el analito y el área de pico obtenido para el patrón interno).

Se ensayaron seis disolventes: 1-octanol, n-hexano, heptano, tolueno, acetato de etilo y 1-propanol, seleccionados teniendo en cuenta los requisitos de empleo como aceptores en el proceso de extracción con fibra hueca: inmisible en agua, alta selectividad y buena eficiencia de extracción para los analitos diana, baja volatilidad para evitar la evaporación en el proceso de extracción, capacidad para fijarse a los poros de la fibra hueca, viscosidad adecuada para asegurar coeficientes de difusión elevados, compatibilidad con la técnica analítica empleada y alta pureza (Carasek et al., 2015; Ghambarian et al., 2012). Los ensayos se realizaron en las dos modalidades de extracción directa (DE) y en espacio de cabeza (HS).

Las mejores eficiencias de extracción se obtuvieron con 1-octanol en espacio de cabeza (HS). En consecuencia, las sucesivas extracciones se hicieron con 1-octanol en HS (Fig. VI.4).

La longitud de fibra puede afectar a la eficiencia de la extracción. El incremento de la longitud de la fibra aumenta la superficie de contacto entre el donador y el aceptor, lo que ayuda a aumentar el ratio de transferencia de masas y en consecuencia la concentración de los analitos en el extracto. Por otro lado el incremento de la longitud de fibra también incrementa el volumen del disolvente aceptor contenido, con lo que la eficiencia de extracción aumenta con la longitud de fibra hasta un máximo donde la eficiencia comienza a decrecer por efecto de dilución (Zhang et al., 2009). Para seleccionar la longitud de fibra más adecuada, se probaron piezas entre 3 y 12 cm de longitud. Los mejores resultados se obtuvieron a partir de 7 cm, obteniendo la mejor eficiencia de extracción con 10 cm de longitud de fibra. Longitudes mayores hasta 12 cm no consiguen aumentar las áreas relativas de picos de los analitos, aunque tampoco se observaron decrecimientos por dilución. Basado en los resultados, la longitud de fibra seleccionada para la extracción simultánea de los 18 DBPs fue 10 cm (Fig. VI.5).

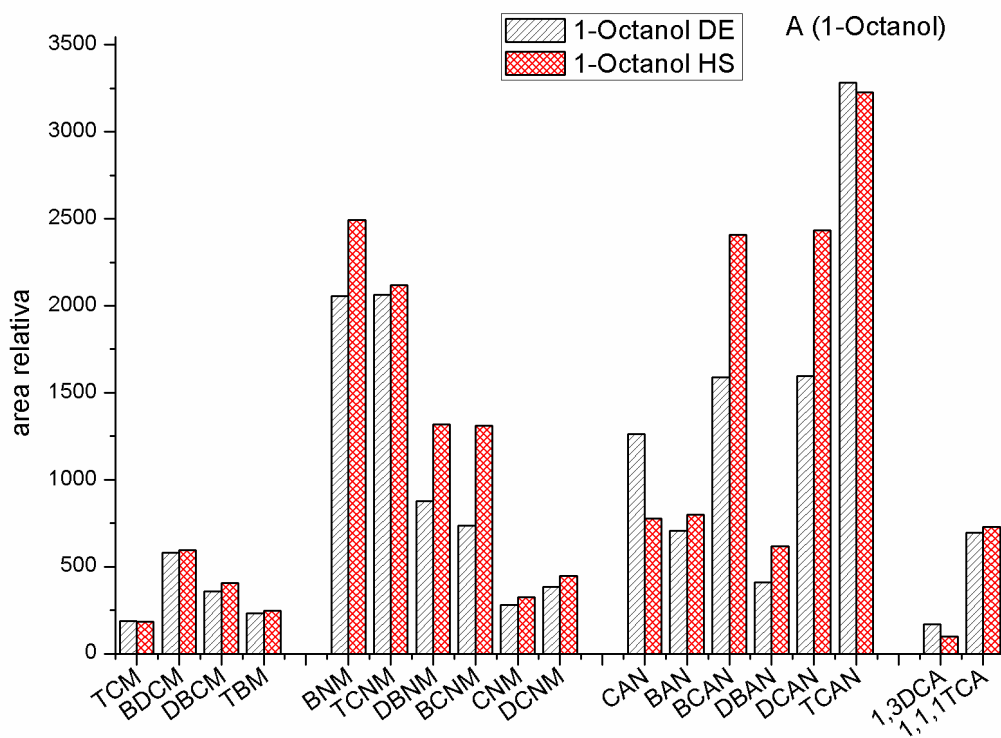


Fig. VI.4 Selección del disolvente aceptor y modo de extracción

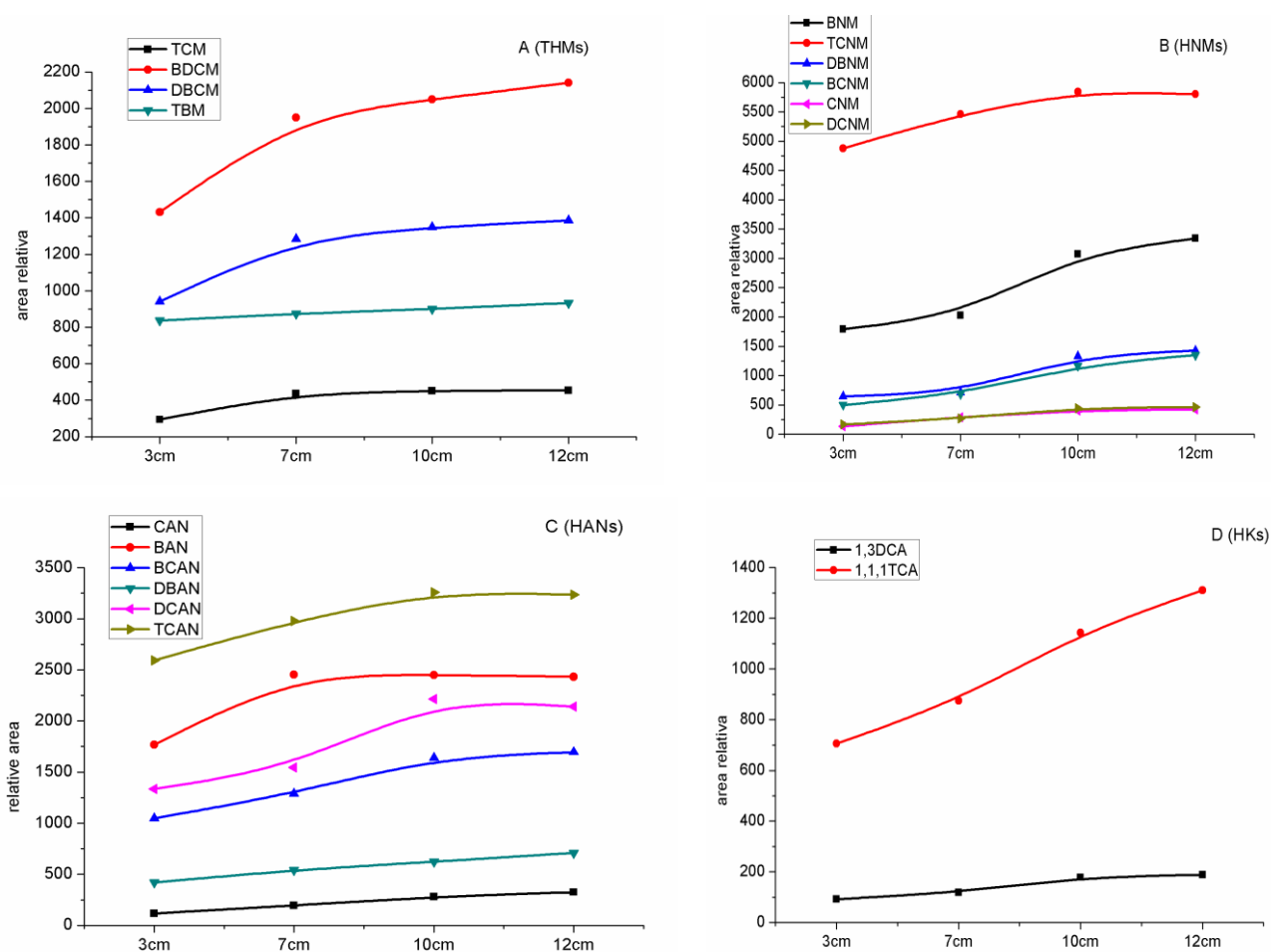


Fig. VI.5 Selección de la longitud de fibra hueca

3.1.2 Optimización de la temperatura, tiempo y velocidad de agitación

La temperatura de extracción afecta a la transferencia de masas de los analitos y al coeficiente de partición entre la fase orgánica y acuosa. Al incrementar la temperatura también se incrementa la transferencia de masas, pero el coeficiente de partición decrece. La elevación de la temperatura puede tener un efecto negativo sobre la extracción debido a la evaporación del disolvente orgánico, también por aumento de la solubilidad de la fase orgánica en la fase acuosa y por la posible formación de burbujas que se adhieren a la fibra. Estos efectos negativos se incrementan con el tiempo de extracción (Płotka-Wasyłka et al., 2016).

La variación de la eficiencia de extracción en función de la temperatura y el tiempo de extracción se estudió en ensayos por triplicado en el intervalo de 20 a 40 minutos y de 35 a 70 °C con 1-octanol como disolvente aceptor y las siguientes condiciones de extracción: Volumen de muestra: 8 mL en vial de 20 mL; extracción con 10 cm de fibra hueca dispuesta en espiral (SHF) utilizando el dispositivo soporte, en espacio de cabeza (HS) y 700 rpm de velocidad de

agitación. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras Fig. VI.6 y VI.7. La eficiencia de extracción se incrementó a temperaturas entre 35 y 45 °C, decreciendo a temperaturas superiores. Igualmente la mayor eficiencia de extracción se obtuvo con tiempos de extracción entre 20 y 30 minutos, decreciendo a 40 minutos. Atendiendo a los resultados obtenidos, se seleccionaron la temperatura de 45 °C y tiempo de 30 minutos.

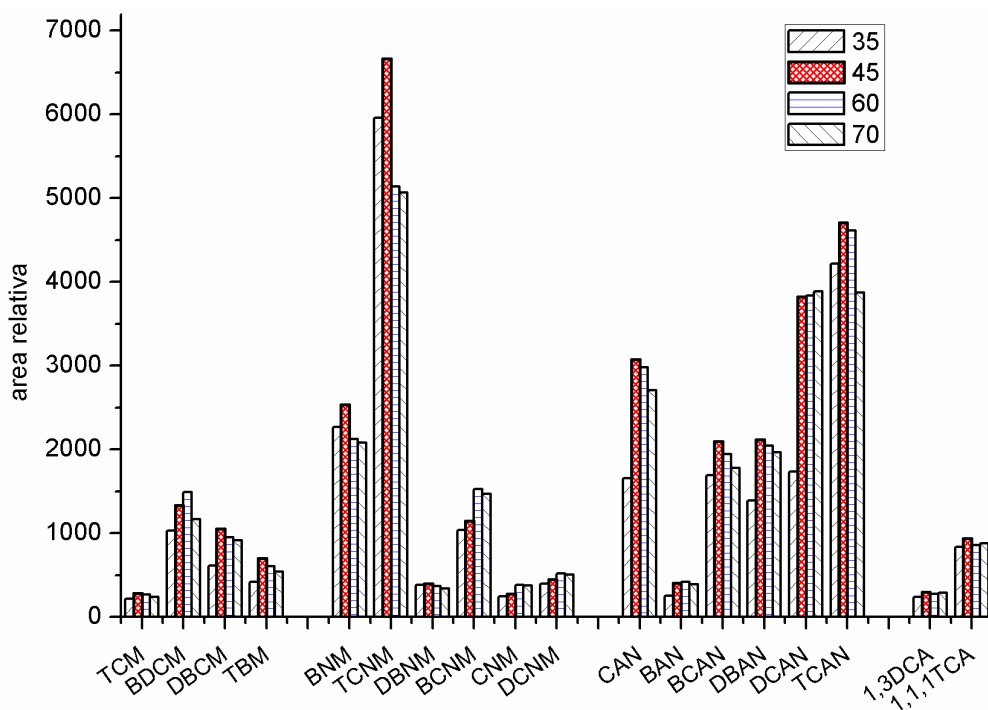


Fig.VI.6 Selección de la temperatura de extracción

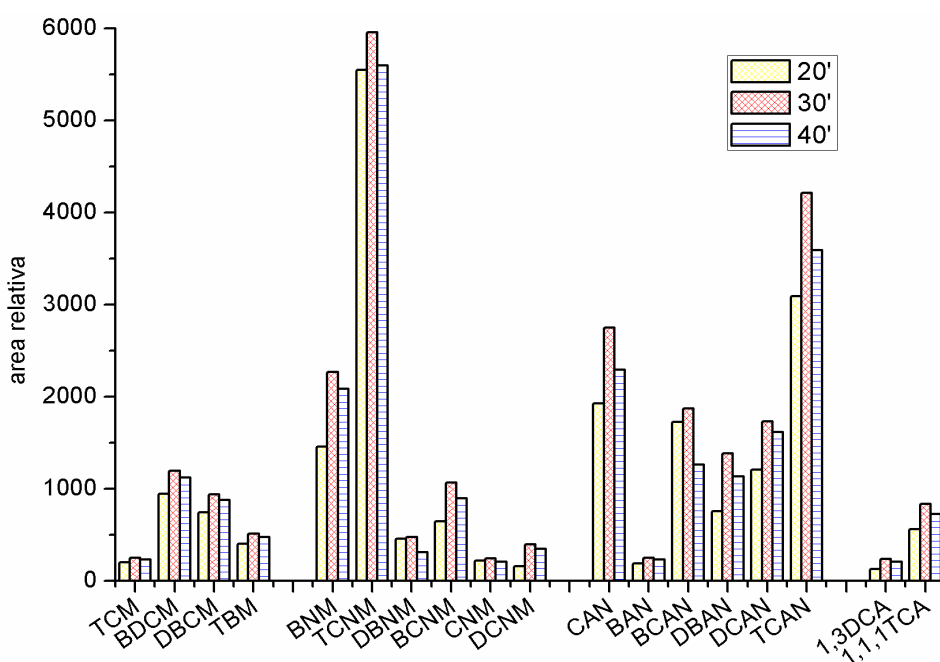


Fig.VI.7 Selección del tiempo de extracción

El aumento de la velocidad de agitación de la solución donadora aumenta la transferencia de masas en la fase acuosa y en el espacio de cabeza, reduciendo el tiempo para alcanzar el equilibrio termodinámico (Montesinos et al., 2011). En éste trabajo se estudió la velocidad de agitación en el intervalo de 100 a 1500 rpm. En general se incrementaron las áreas relativas de pico de los analitos estudiados hasta 700 rpm; no se observaron incrementos significativos entre 700 y 1200 rpm; las áreas relativas descendieron a 1500 rpm. En el caso de los THMs, el mejor resultado se obtuvo a 200 rpm. Finalmente se consideró la agitación a 700 rpm como la mejor opción para la extracción simultánea de los 18 DBPs.

3.1.3 Efecto del pH, adición de sal y modificador orgánico

La eficiencia de extracción puede mejorarse mediante el ajuste de pH de la fase donadora hasta un nivel que proporcione la neutralidad de los analitos y reduzca la solubilidad en la muestra. Así, es conveniente el ajuste de pH de la fase aceptora para facilitar la ionización de los analitos (Płotka-Wasyłka et al., 2016). En este trabajo se estudió el efecto del pH de la fase aceptora sobre la eficiencia de extracción simultánea de 18 DBPs, entre pH 3 y 7. El ajuste de pH se hizo con una solución de ácido sulfúrico 0,1 M. Los mejores resultados de extracción se obtuvieron a pH entre 3,0 y 4,5. Entre los HNMs, la extracción del cloropicrin fue el menos afectado por los cambios de pH. Entre los grupos estudiados, los THMs fueron los menos afectados por los cambios de pH (Figura VI.8).

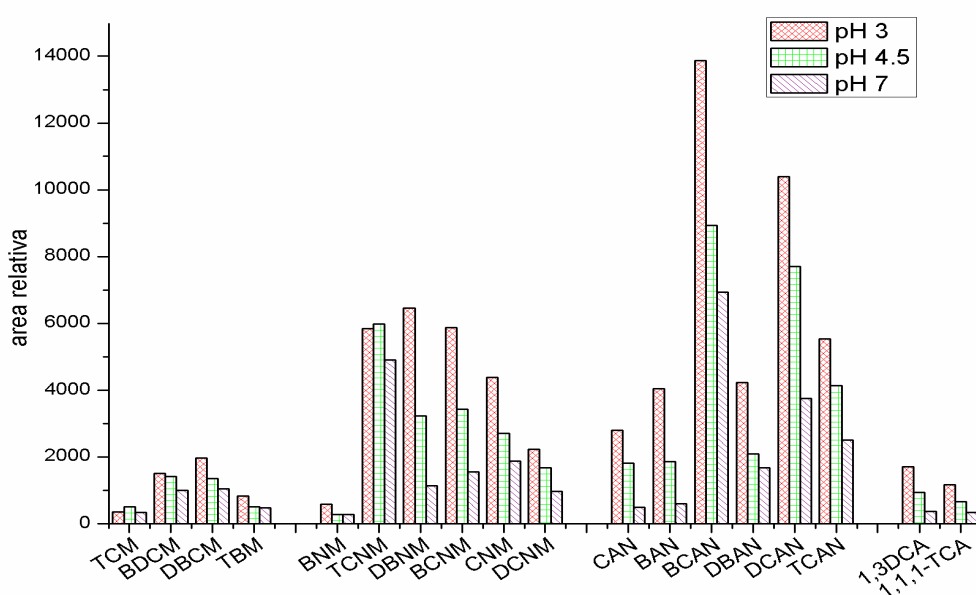


Fig.VI.8 Efecto del pH de la muestra

La adición de sal puede contribuir a una mayor fuerza iónica en la muestra, que puede mejorar la eficiencia de extracción de los analitos diana en la fase orgánica, evitando las pérdidas de disolvente en la fibra hueca. En este trabajo se realizaron ensayos de extracción con adición de un rango de concentraciones de sulfato sódico entre 100 y 400 mg de sal / mL de muestra. Los resultados confirmaron que la adición de sulfato sódico a la muestra mejoró la eficiencia de extracción de los DBPs estudiados. Las mayores áreas de pico se obtuvieron con la adición de 300 mg de sulfato de sodio por ml de muestra (Figura VI.9).

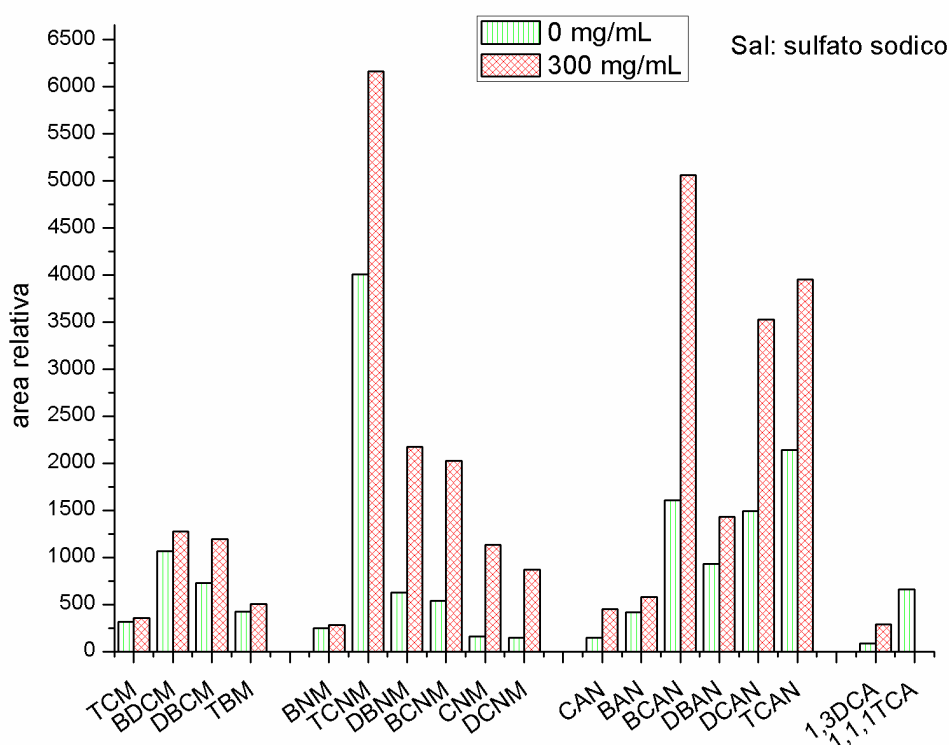


Fig.VI.9 Efecto de la adición de sal sobre la eficiencia de extracción

La extracción de compuestos volátiles en soluciones acuosas puede favorecerse con la adición de determinados modificadores orgánicos, por lo que dicho efecto puede favorecer la extracción de DBPs volátiles por HS-GC (Peña et al., 2004). La adición de metil tert-butil eter (MTBE) en la muestra puede favorecer la volatilización de HNMs incrementando la señal cromatográfica (HS-GC/MS) en cuatro veces en relación a la señal obtenida sin modificador (Montesinos et al., 2012a). Según éste criterio, se investigó el efecto de dos modificadores orgánicos (n-hexano y MTBE) sobre la eficiencia de la extracción de los DBPs por SHF-LPME. Por tanto, n-hexano y MTBE fueron probados individualmente por adición de 150 a 300 mL a la muestra

acuosa. El mejor resultado se obtuvo con la adición de 200 μ L de MTBE (Fig. VI.10).

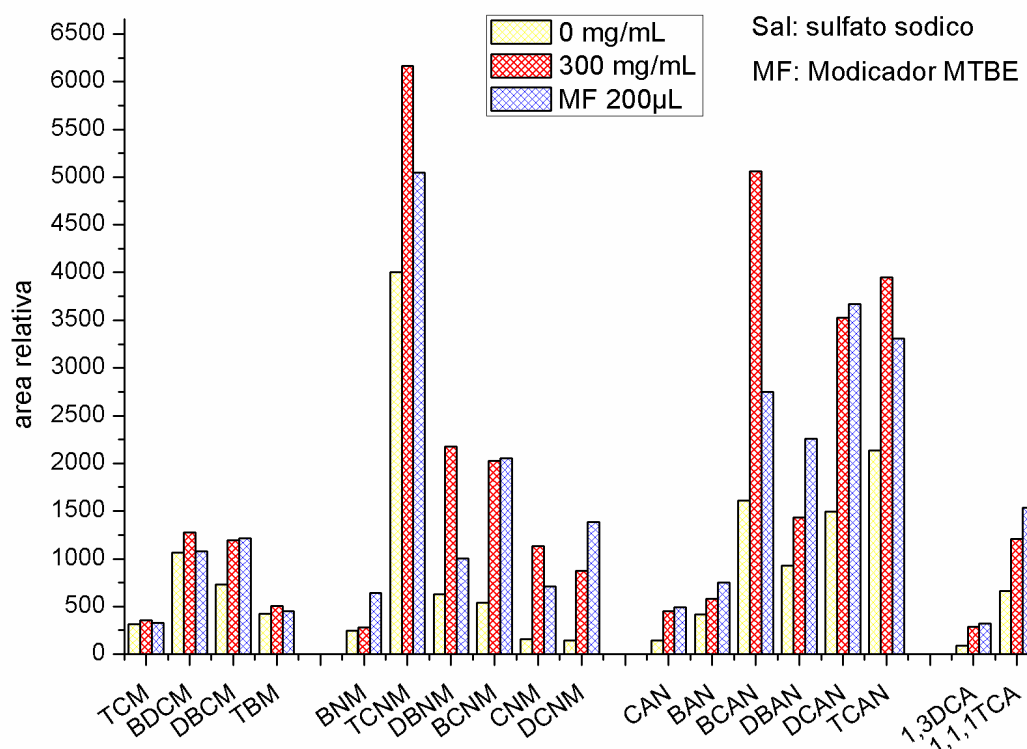


Fig.VI.10. Efecto de la adición de modificador orgánico sobre la eficiencia de extracción

A modo de resumen y de acuerdo con los resultados obtenidos durante la optimización de la extracción simultánea de los 18 DBPs estudiados, las condiciones del nuevo método (M1) basado en microextracción en fase líquida en espacio de cabeza con fibra hueca en espiral (HS SHF LPME) fueron:

a) Preparación de muestra: volumen de muestra 8 mL en vial de 20 mL. Ajuste a pH 3 con ácido sulfúrico 0,1 M (9,37 μ L de solución de ácido sulfúrico 0,1 M en los 8 mL de muestra). Adición de 2,4 gr de sulfato sódico (300 mg/mL muestra) y adición de modificador orgánico (200 μ L of MTBE).

b) Condiciones de extracción: Piezas de fibra hueca (Accurel Q 3/2 de polipropileno) de 10 cm de longitud colocadas en espiral con dispositivo soporte. Modo de extracción: Espacio de cabeza (HS). Disolvente aceptor: 1-octanol. La extracción se realizó a 45 °C durante 30 minutos con una velocidad de agitación de 700 rpm.

El extracto obtenido se recogió en vial de 2 mL con inserto de 250 μ L para inyección en el cromatógrafo.

3.2 Mejora de la extracción mediante efervescencia (EA-SHF LPME)

La microextracción asistida por efervescencia (EA-M) introducida por Lasarte-Aragonés en 2011 (Lasarte-Aragonés et al., 2011) puede aportar ventajas en el análisis de DBPs volátiles y semivolátiles. Con la efervescencia las burbujas de CO₂ arrastran a los analitos desde la fase líquida a la gaseosa facilitando el equilibrio, simplificando y mejorando el proceso global de la extracción. De esta forma se pueden reducir las operaciones mecánicas como la agitación entre otras, reducir el tiempo de análisis y la temperatura de extracción, mejorando la recuperación en aquellos compuestos susceptibles de degradación por temperatura. (Chang et al., 2016). Muy recientemente la efervescencia ha sido empleada en diferentes aplicaciones de análisis químico algunas de éstas aplicaciones se ha expresado en la Tabla 2 del *Capítulo I. Introducción* de ésta Tesis.

En este trabajo se investigó la extracción asistida con efervescencia para la mejora del método desarrollado (M1) para la determinación de 18 DBPs en muestras de agua. Para ello y partiendo de las condiciones iniciales del citado, se investigaron los efectos que afectan la eficiencia de la extracción. Los ensayos de extracción se realizaron inicialmente sobre 8 mL de muestra con piezas de fibra hueca de 10 cm en espiral con la ayuda del dispositivo soporte de extracción, en modo espacio de cabeza, con 1-octanol como disolvente aceptor. Se investigaron las condiciones óptimas de las variables: temperatura, tiempo de extracción, velocidad de agitación, adición de sal y modificador orgánico fueron investigadas con el empleo de la efervescencia.

La selección de los componentes de efervescencia se hizo teniendo en cuenta aspectos como la estabilidad, duración, compatibilidad con los analitos, ausencia de interferencias por sustancias orgánicas insolubles o aniones, así como la cantidad de CO₂ generado. Según Lasarte-Aragonés, la mezcla efervescente que incluye ácido cítrico y bicarbonato de sodio tiene una gran estabilidad y un razonable tiempo de efervescencia (Lasarte-Aragonés et al., 2011). Dicha mezcla de precursores de efervescencia puede producir más cantidad de dióxido de carbono que otras opciones (Liu et al., 2014), además de su compatibilidad con la matriz y los analitos estudiados. Así, el ácido cítrico y el bicarbonato sódico fueron seleccionados como donador de protones y fuente de dióxido de carbono respectivamente. La variación de la relación molar entre el donador y la fuente puede afectar al pH final de la muestra y al tiempo de efervescencia además de la viscosidad de la muestra y la cantidad de burbujas de CO₂. Se ensayaron las relaciones molares 1:1, 2:1, 1:2 y 1:4. El

resultado expresado en la Figura VI.11 muestra que la mejor eficiencia de extracción se obtuvo con una relación molar 1:1 y 2:1, siendo seleccionada la relación molar 1:2 como la más adecuada para la extracción simultánea de los cuatro grupos de DBPs.

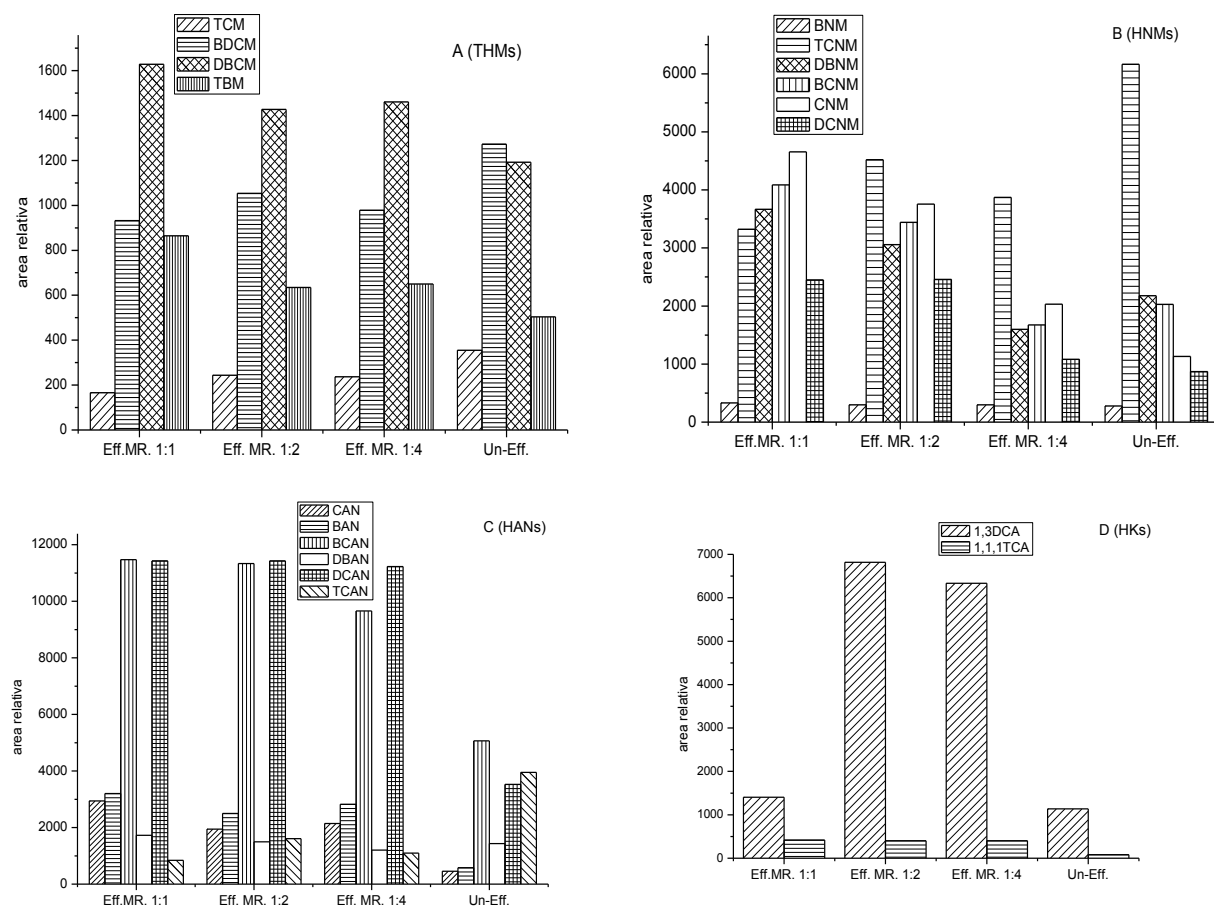
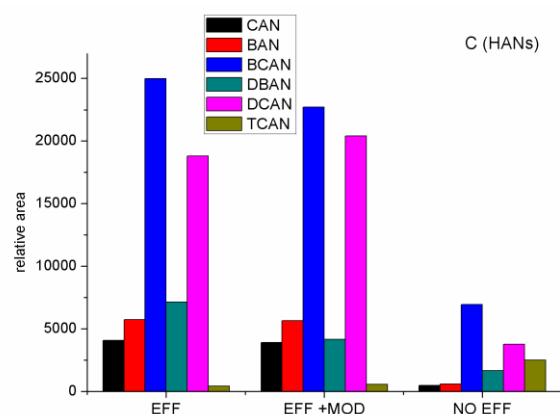
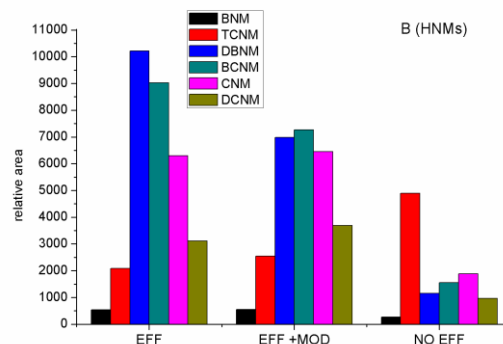
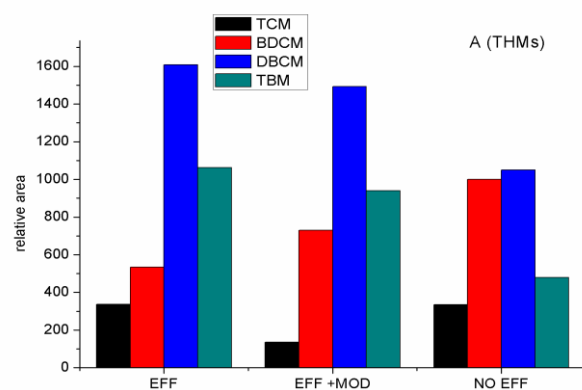


Fig.VI.11 Efecto de la relación molar de precursores de efervescencia (donador:fente)

Durante la efervescencia, se producen burbujas de CO_2 que favorecen la difusión de los analitos, evitando la adición de modificador químico a la muestra. Este efecto se muestra en la Fig. VI.12. Por otro lado, en ensayos sucesivos se verificó que la adición de sulfato sódico a la muestra favorece la eficiencia de extracción, de tal manera que se mantuvo el valor obtenido en la optimización del método sin efervescencia (300 mg de sulfato sódico / ml de muestra). El pH de la muestra es un factor a tener en cuenta en el proceso de extracción de los DBPs estudiados. En las pruebas realizadas, se obtuvo una mayor eficacia de extracción ajustando la muestra a pH 3 con respecto a la muestra a pH 7 (Figura VI.13).



Condiciones de extracción:

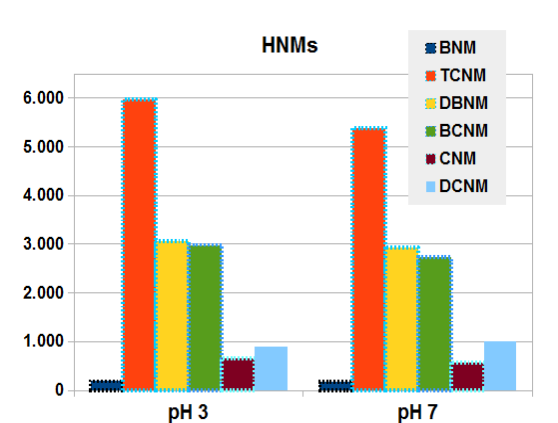
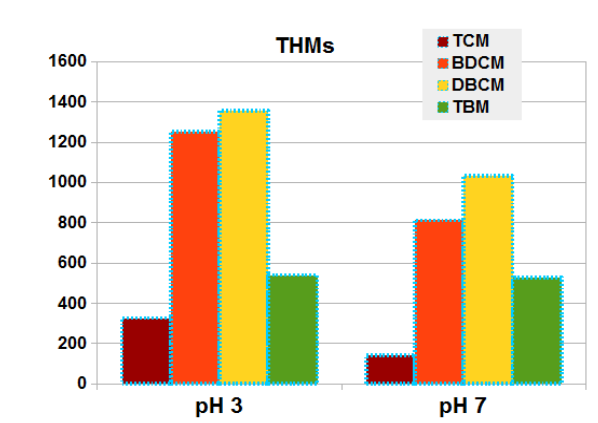
HS SHF LPME. Longitud HF: 10 cm; volumen de muestra: 8 ml. Agitación: 0 rpm; Temperatura: 45 °C; tiempo: 15 min

Preparación de muestra:

Adición de sulfato sódico: 0,3 gr/mL. pH: 7

Mezcla efervescente: ácido cítrico:bicarbonato sódico. Relación molar. 1:2; peso: 1,6 gr

Fig. VI.12 Efecto de efervescencia y modificador orgánico



Condiciones de extracción:

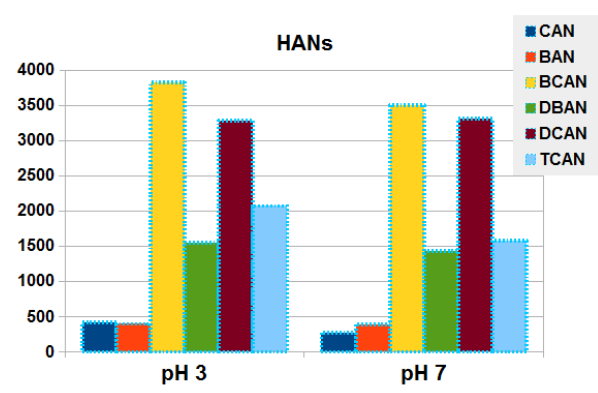
HS SHF LPME. Longitud HF: 10 cm; volumen de muestra: 8 ml. Agitación: 0 rpm; Temperatura: 25 °C; tiempo: 10 min

Preparación de muestra:

Adición de sulfato sódico: NO. Sal: NO.

Mezcla efervescente: ácido cítrico:bicarbonato sódico. Relación molar. 1:2; peso: 1,2 gr

Fig. VI.13 Efecto de efervescencia y pH



El peso de la mezcla efervescente tiene un marcado efecto sobre la eficiencia de la extracción. El aumento de la cantidad de mezcla efervescente produce más dióxido de carbono, y prolonga el tiempo de duración de la efervescencia, lo que puede beneficiar la eficacia de la extracción. Sin embargo, si el peso de la mezcla efervescente es demasiado alto, la sobrepresión producida por el exceso de CO_2 provoca fugas de burbujas que arrastran parte de los analitos lo que afecta negativamente a la recuperación y la eficiencia de extracción. El peso de la mezcla de efervescencia fue estudiado en el intervalo de 0,8 a 1,6 gr. Las áreas de pico relativas de los analitos estudiados aumentaron con el aumento del peso de la mezcla hasta 1,2 gr, sin embargo con 1,6 gr las áreas de pico relativas disminuyeron. Este efecto se muestra en la Fig. VI.14. De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionó 1,2 g como peso de la mezcla efervescente.

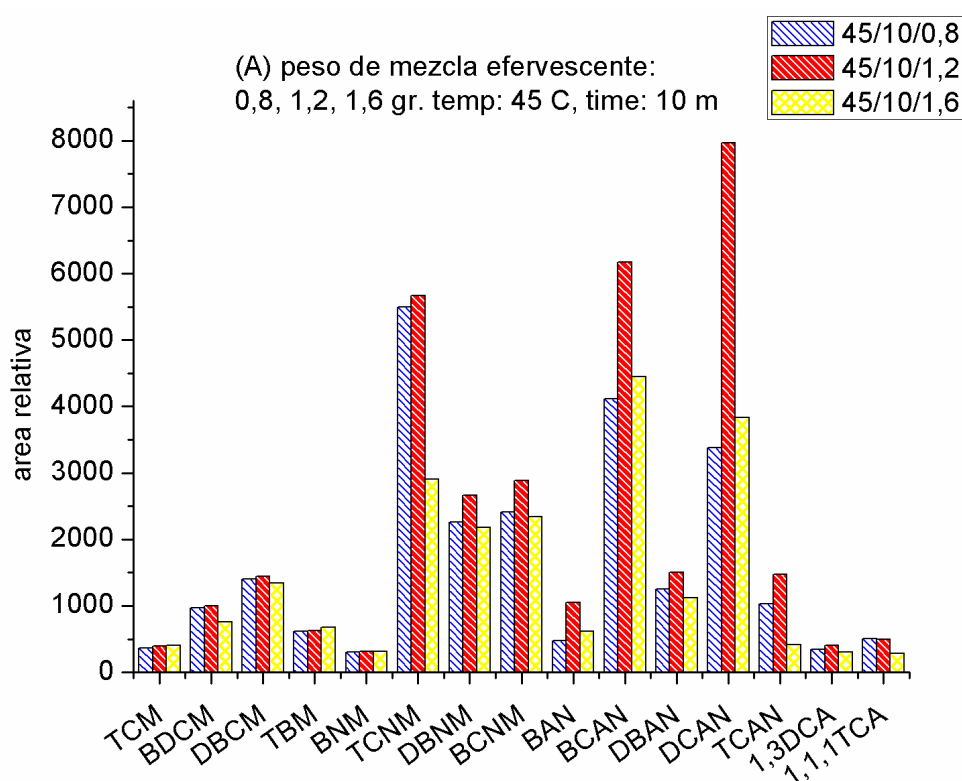


Fig. VI.14 Efecto del peso de la mezcla efervescente

Otros dos factores que afectan a la eficiencia de extracción son la temperatura y el tiempo de extracción. La temperatura de extracción puede afectar al ratio y equilibrio de la reacción efervescente durante la extracción. En general, las temperaturas más altas provocan efervescencias más vigorosas lo cual facilita la extracción (Yang et al., 2016).

La influencia de la temperatura y el tiempo de extracción se investigó en el rango de 25 a 45 °C y 10 a 30 minutos, respectivamente. Los resultados se muestran en la Figura VI.15. Se comprobó un incremento de la eficiencia de

extracción al aumentar la temperatura. El incremento más significativo se produjo con DCAN y DBCAN. El menor incremento se produjo con TCM, BDCM y 1,1,1-TCA. Sobre la base de las observaciones experimentales, la temperatura óptima seleccionada fue 45 °C. También se observó una mejora de la eficiencia de la extracción con el aumento del tiempo de extracción; según los resultados obtenidos la mejor eficiencia global en la extracción de los 18 DBPs, se obtuvo con un tiempo de extracción de 30 minutos.

En sucesivos ensayos se ha verificado que la efervescencia favorece la agitación de la muestra, siendo posible incluso eliminar la agitación mecánica; sin embargo, en algunos ensayos se observó una deficiente disolución de la sal sódica añadida por lo que se mantuvo la agitación mecánica a baja velocidad. Se observó la disolución de la sal sódica a partir de 70 rpm de velocidad de agitación, aunque las mayores áreas relativas de pico se obtuvieron con 200 rpm.

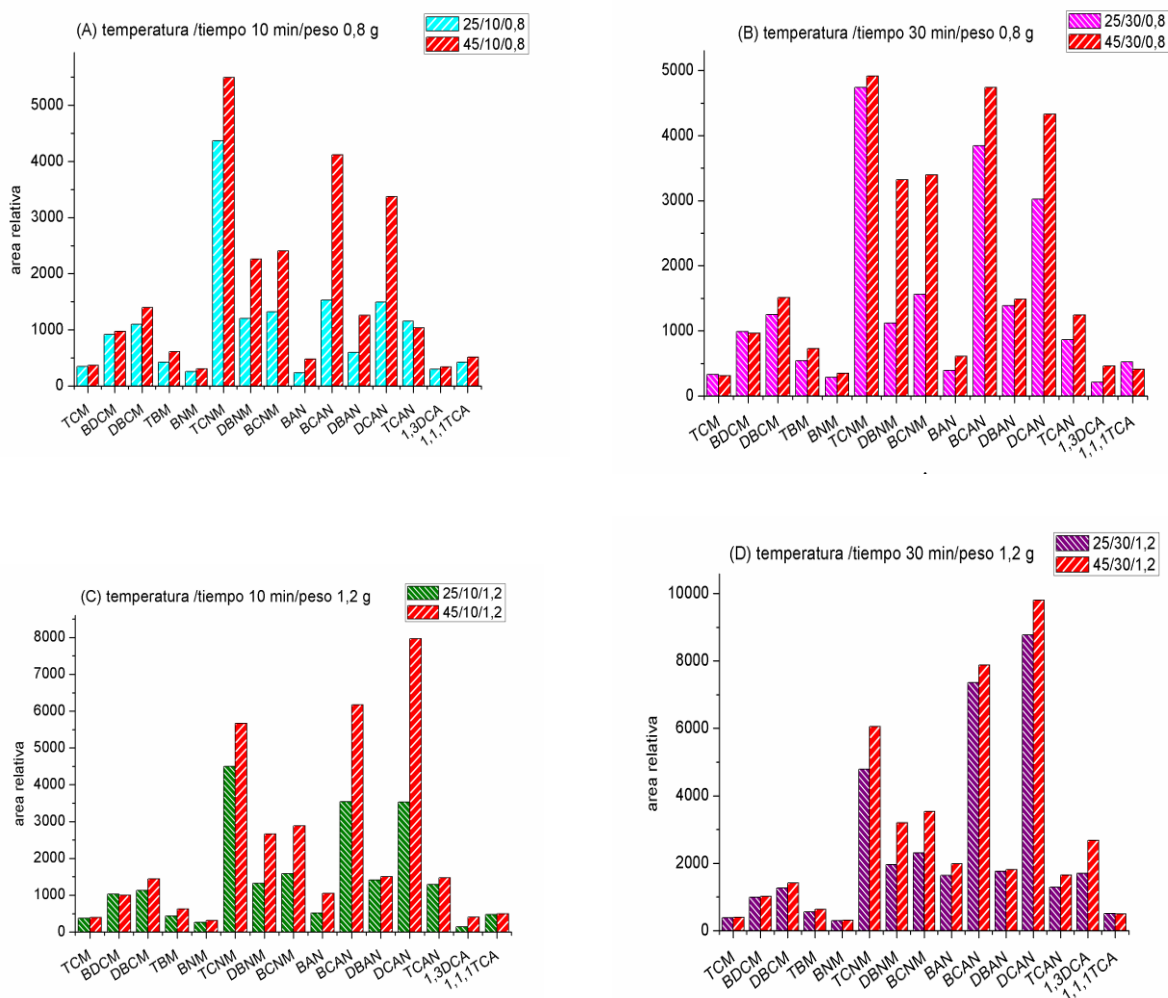


Fig. VI.15 Efecto de la temperatura y el tiempo en extracción asistida con efervescencia

Una vez analizados todos los parámetros influyentes las condiciones de extracción con el nuevo método (M2 EFF) basado en microextracción en fase líquida asistida por efervescencia, en espacio de cabeza, con fibra hueca en espiral (HS EA-SHF LPME fueron las siguientes:

- Preparación de muestra: volumen de muestra 8 mL en vial de 20 mL. Ajuste a pH 3 con ácido sulfúrico 0,1 M. Adición de 2,4 gr de sulfato sódico (300 mg/mL de muestra). Mezcla efervescente: 1,2 gr de mezcla de ácido cítrico y bicarbonato sódico en relación molar 1:2
- Condiciones de extracción: Piezas de fibra hueca (Accurel Q 3/2 de polipropileno) de 10 cm de longitud colocadas en espiral con dispositivo soporte. Modo de extracción: Espacio de cabeza (HS). Disolvente aceptor: 1-octanol. La extracción se realizó a 45 °C durante 30 minutos con una velocidad de agitación de 200 rpm.

Los cromatogramas obtenidos con ambos métodos (M1) y (M2 EFF) se muestran en la Figura VI.16.

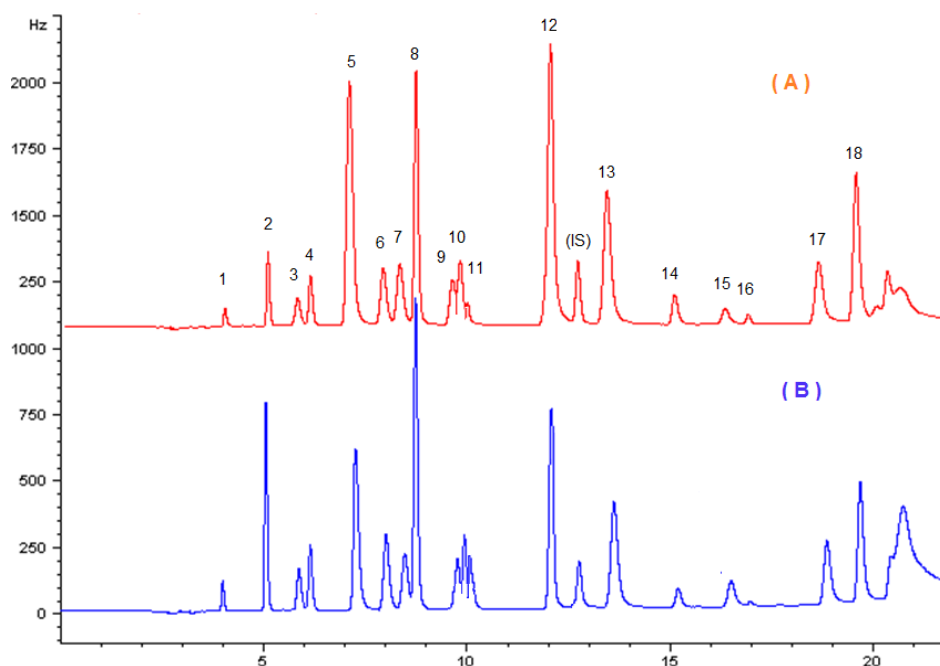


Figura VI.16 Cromatograma GC- μ ECD. 5 μ g/L c/DBPs. A) EA-SHF LPME, B) SHF LPME

1:TCM, 2:TCAN, 3:CAN, 4:BDNM; 5:DCAN, 6:CNM, 7:DCNM, 8:TCNM, 9:BAN, 10:BDNM, 11:BNM, 12: BCAN, 13: BCNM, 14:TBM, 15:1,3-DCA, 16:1,1,1-TCA, 17:DBAN, 18:DBNM.

Se comparó el factor de enriquecimiento de la extracción (Ee) de cada analito de los dos métodos analíticos desarrollados (M2 EFF: EA SHF LPME

con efervescencia frente a M1 sin efervescencia: SHF LPME). Los resultados comparativos se muestran en la Figura VI.17 y en la Tabla VI.1. El efecto de efervescencia mejoró la extracción de la mayoría de los analitos estudiados, obteniendo mayores factores de enriquecimiento con el método M2 EFF.

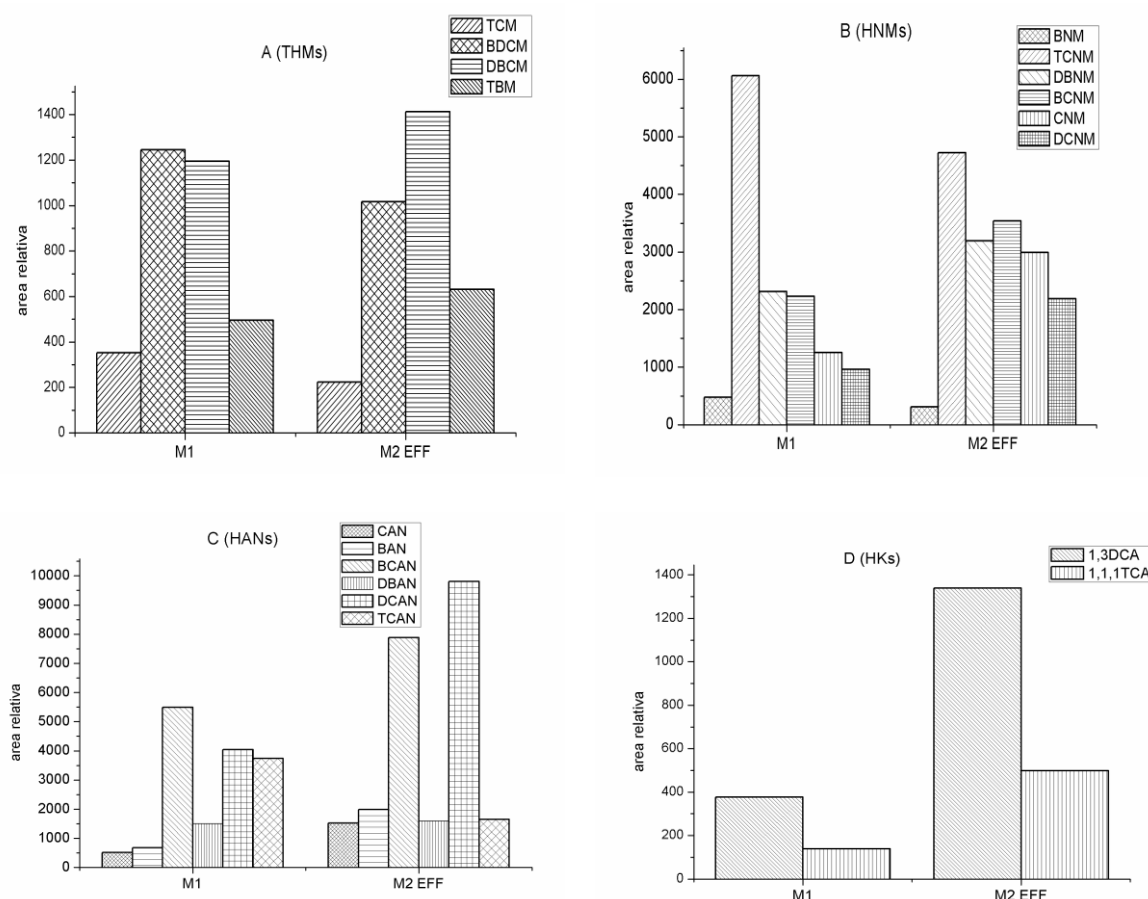


Figura VI.17 Comparativa de métodos M1 (SHF LPE) con M2 EFF (EA-SHF LPME)

No se obtuvieron mejoras significativas en la extracción de los THM. Las Ee fueron menores con la extracción asistida por efervescencia para el TCM (Ee 16,3 con M1 / 25,7 con M2 EFF), al igual que para BDCM: 29,1 / 35,7; sin embargo la efervescencia mejoró la eficiencia de extracción de DBCM: 34,7 / 29,3 y TBM: 39,1 / 30,7, aunque con aumentos poco significativos. La efervescencia favoreció la extracción en la mayoría de los HNMs, con la excepción del BNM: 13,1 / 30,2 y TCNM: 29,6 / 37,8; en el resto de los HNMs se obtuvieron aumentos significativos de Ee, especialmente en CNM: 47,7 / 10,7. La efervescencia favoreció significativamente la extracción de todos los HANs, obteniendo mayor Ee con el método M2 EFF: CAN: 59,5 / 4,9; BAN: 58,2 / 9,5; BCAN: 54,5 / 11,4, DCAN: 92 / 19,7 y similares en DBAN: 32,1 / 31,6, TCAN: 16,7 / 19,6. La principal mejora de la extracción asistida por

efervescencia se observó en los HKs, obteniendo Ee significativamente mayores con M2 EFF, que con el método sin efervescencia M1 sin efervescencia: 1,3-DCA: 71,1 / 5,8; 1,1,1-TCA: 140,1 / 4,4

De acuerdo a los resultados obtenidos, la efervescencia favoreció la extracción de los THMs bromados (TBM y DBCM) pero no la de los clorados (TCM y DBCM). Favoreció la extracción de la mayoría de los HNMs a excepción de BNM y TCNM. El efecto de efervescencia mejoró significativamente la eficiencia de extracción de los HANs y de los HKs.

3.3 Validación del método

El nuevo método basado en EA-HF LPME-GC/ μ ECD para la determinación simultánea de 18 DBPs en agua de consumo fue validado para verificar su eficacia práctica. Para ello se determinó la linealidad, los límites de detección (LD) y cuantificación (LQ), la repetibilidad (intra-día), la reproducibilidad (inter-día), la recuperación de la extracción el factor de enriquecimiento del método.

La linealidad se ensayó a partir de seis niveles de calibración trazando rectas de calibrado sobre los datos de área relativa de pico obtenido con cada analito frente a la concentración del respectivo analito, en el intervalo entre 0 y 60 μ L/L. 1 Para cada DBPs se inyectó por triplicado, aplicando el valor medio. El rango lineal se obtuvo entre 0,025 y 50 μ L para los THM regulados, 0,1 a 30 μ g/L para DBNM, BCNM, CNM, DCNM y CAN, entre 0,1 a 20 μ g/L para BNM, BAN y 1, 3 DCA, entre 0,1 y 40 μ g/L para BCAN, TCAN, DCAN y 1,1,1-TCA y entre 0,1 y 60 μ g/L para TCNM y DBAN. Los gráficos de calibración mostraron una buena linealidad (R^2 entre 0,098 y 0,999) para los analitos estudiados. analitos.

Los límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LQ) se calcularon como la menor concentración de analito que genera una relación cromatográfica señal/ruido de fondo (S / N) de 3 y 10, respectivamente. Los valores de LD obtenidos estuvieron en el rango de 10 a 35 ng/L para los THMs regulados, 12 a 145 ng/L para los seis HNMs, 17 a 79 ng/L para HANs y 10 a 16 ng/L para las dos HKs estudiadas. Los límites de detección obtenidos con el nuevo método son satisfactorios y están en línea con los límites hallados por otros autores.

La precisión se evaluó mediante la determinación de la repetibilidad (extracción y análisis de cinco muestras de agua el mismo día) y la

reproducibilidad (extracción y análisis de diez muestras de agua en tres días diferentes). En ambos casos se utilizaron muestras de agua de mili-Q con dos niveles de concentración (0,5 y 10 $\mu\text{g L}^{-1}$) de cada DBPs. Los valores de repetibilidad obtenidos, medidos como porcentaje de la desviación estándar relativa (% RSD) fueron de 4,7 a 9,5% para THMs, 5,0 a 12,8% para HNMs, 3,4 a 14,9% para HANs y 5,8 a 10,3 % Para HKs. Los resultados de reproducibilidad fueron de 5,1 a 10,2% para THMs, 6,2 a 11,9% para HNMs, 4,6 a 15,6% para HANs y 6,4 a 9,6% para HKs.

Se evaluó el porcentaje de recuperación utilizando muestras de agua milli-Q preparadas con los DBPs a analizar, en dos niveles de concentración (0,5 y 10 $\mu\text{g/L}$ de cada DBP) de acuerdo a las concentraciones de éstos analitos en agua potable. Los ensayos se realizaron por quintuplicado ($n = 5$) resultando recuperaciones de 89 a 103% para THMs, 79 a 98% para HNMs, 92 a 103% para HANs y 87 a 112% para HKs en la concentración más baja (0,5 $\mu\text{g/L}$). Se midió el factor de enriquecimiento (Ee) de la extracción cómo la concentración de analito en el extracto en relación a la concentración inicial en la muestra antes de la extracción. De esta forma se obtuvieron Ee de 16,3 a 39,1; 13,3 a 47,7; 16,7 a 92 y 71,1 a 140,1 para THMs, HNMs, HANs y HKs respectivamente los DBPs objetivo a 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Los resultados se muestran en la Tabla VI.1, verificándose la aplicabilidad del nuevo método desarrollado.

3.4 Aplicación. Formación de THMs, HNMs, HANs y HKs en muestras de agua de seis sistemas de distribución

El método desarrollado se aplicó a la determinación simultánea de DBPs en agua de siete sistemas de abastecimiento de agua de la provincia de Huelva. Cada sistema de abastecimiento dispone de una planta de tratamiento de agua (ETAP) y depósitos de distribución. Durante el período de muestreo, las ETAPs de Aljaraque, Lepe y La Palma operaron con proceso de tratamiento avanzado por oxidación con ozono y adsorción con carbón activado granular. La ETAP del Tinto operó con oxidación por ozono, sin tratamiento de adsorción. Riotinto y Andévalo operaron con tratamiento convencional usando permanganato de potasio sin etapa de adsorción. La desinfección se realizó mediante dosificación de hipoclorito sódico en el agua tratada de los seis DS y re-cloración en los depósitos de los sistemas de distribución. El agua tratada influente de entrada a las ETAPs se recogió a la entrada de cada planta, procedente del Chanza, Corumbel, Jarrama y Andévalo, cuyas características químicas se expresan en la Tabla VI.2.

Tabla VI.1. Validación del método (EA-SHF LPME GC μ ECD/MS

Analito	m/z	Rango lin	R ²	LD	LQ	Ee	Repetibilidad		Reproducibilidad		Recuper	Ee (M1)
							n=5, %RSD	n=10 %RSD	%RSD	%RSD		
							Inter-dia	Intra-dia				
		(µg/L)		(µg/L)	(µg/L)		0,5	10	0,5 µg/L	10	0,5 µg/L	
TCM	47, 83 , 85	0,025-50	0,980	0,035	0,117	16,3	7,5	5,3	7,9	6,5	89	25,7
BDCM	83 , 85, 129	0,025-50	0,991	0,010	0,033	29,1	9,5	8,2	10,2	7,6	90	35,7
DBCM	79, 127, 129	0,025-50	0,997	0,015	0,050	34,7	9,1	8,6	9,6	8,8	103	29,3
TBM	171, 173 , 175	0,025-50	0,995	0,020	0,067	39,1	4,7	4,2	5,1	4,8	97	30,7
BNM	46, 93 , 95	0,1-20	0,999	0,22	0,731	13,1	8,4	7,3	7,8	7,4	79	30,2
TCNM	46, 117 , 119	0,1-60	0,995	0,012	0,040	29,6	7,6	6,5	7,8	6,8	92	37,8
DBNM	46, 171, 173	0,1-30	0,999	0,022	0,073	27,7	11,1	9,7	10,3	9,7	98	16,4
BCNM	46, 127, 129	0,1-30	0,998	0,026	0,086	31,8	5,6	5,2	6,4	5,5	94	22,1
CNM	46, 49 , 51	0,1-30	0,999	0,145	0,403	47,7	12,8	12,9	11,9	10,8	83	10,7
DCNM	46, 83 , 85	0,1-30	0,999	0,058	0,190	45,4	5,0	5,2	6,2	6,6	92	19,5
CAN	40, 48, 75	0,1-30	0,998	0,079	0,258	59,5	11,6	11,4	12,0	11,4	97	4,9
BAN	40, 119 , 121	0,1-20	0,998	0,045	0,150	58,2	3,4	3,2	4,6	4,2	92	9,5
BCAN	74 , 76, 155	0,1-40	0,998	0,042	0,140	54,5	10,7	9,9	10,6	9,4	94	11,3
DBAN	118 , 120, 199	0,1-60	0,998	0,017	0,056	32,1	12,3	11,2	12,9	12,2	98	31,6
DCAN	74, 82, 84	0,1-40	0,998	0,018	0,060	92,0	5,8	5,1	6,3	5,9	103	19,7
TCAN	73, 108 , 110	0,1-40	0,999	0,017	0,057	16,7	14,9	12,6	15,6	14,7	96	19,6
1,3-DCA	49, 77 , 79	0,1-20	0,998	0,010	0,033	71,1	10,3	8,7	9,6	7,8	87	5,8
1,1,1-TCA	43 , 125, 127	0,1-40	0,998	0,016	0,053	140,1	5,8	6,3	6,4	6,0	112	4,4

Ee = factor de enriquecimiento = concentración de analito en la fase aceptora dividido por la concentración inicial en la muestra $Ee = c_a/c_d$,

Ee (M1) = factor de enriquecimiento en el método sin efervescencia M1

m/z ion: ratio específico de masa/carga de fragmentación específica usada para la selección del compuesto por MS.

Los resultados analíticos obtenidos se muestran en la Tabla VI.3. Los valores de THMs en el agua tratada fueron entre 15,9 (ETAP Andévalo) a 55,2 $\mu\text{g/L}$ (ETAP Riotinto). En los depósitos de los sistemas de distribución se obtuvieron valores superiores a los de salida de su respectiva planta. Los valores oscilaron entre 22,7 $\mu\text{g/L}$ en el depósito de Tharsis y 78,8 $\mu\text{g/L}$ en el depósito de Bollullos. El aumento de la variación espacial fue entre 1,2 y 1,4 veces con respecto a las concentraciones en el agua tratada de las ETAPs. Aplicando el coeficiente de correlación de Pearson, se encontró correlación entre la concentración de TTHM y el DOC (r : 0,704; p : 0,05), la temperatura (r : 0,510; p : 0,05) y la UV_{254} (r : 0,807; p : 0,00). Las concentraciones y el comportamiento encontrados en la formación de THMs concuerdan con otros trabajos publicados y con los resultados obtenidos en capítulos anteriores de ésta Tesis. Se detectaron concentraciones de BNM, BCAN, DBAN DCAN y 1,3 DCA entre 0,49-3,43, 0,17-2,63, 2,13, 0,13-0,79 y 1,02 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Las concentraciones de dichas especies en agua tratada de las ETAPs fueron generalmente mayores que las obtenidas en los correspondientes depósitos de los sistemas de distribución, lo que sugiere una posible degradación con el aumento del tiempo de contacto. Las concentraciones obtenidas están de acuerdo con otros trabajos publicados (Luo et al., 2014; Montesinos et al., 2012b; Serrano et al., 2015; Serrano et al., 2014).

No se encontró correlación de los HNMs, HANs y HKs estudiados con las variables DOC, UV_{254} , pH o temperatura (T), probablemente por el escaso número de muestras tomadas (Correlaciones UV_{254} -HNMs: r -0,300, p 0,298, UV_{254} -HKs: r 0,343, p 0,232; pH-HNMs: r -0,452, p 0,105; HNMs-T: r -0,290, p 0,34).

Table VI.3 Resultado de análisis (n = 3) sobre muestras de agua de diferentes sistemas de distribución con método EA-SHF LPME GC-μECD/MS

	SA ETAP Aljar		SA ETAP Lepe		SA ETAP Tinto			SA ETAP Riotinto			SA ETAP La Palma		SA ETAP Andévalo	
	ETAP Alj	R SB	ETAP Lep	R AY	ETAP Tin	R MG	R BE	ETAP Rio	R ZL	R FC	ETAP Lpa	R BL	ETAP And	R TH
pH	7,11	7,37	7,11	7,15	7,44	7,43	7,28	7,14	7,29	8,39	6,85	6,9	7,17	7,01
T °C	20,5	21,9	20,8	20,6	20,4	22,2	23,3	20,4	21	23,3	20,2	19,9	18,8	19,3
Cond	290	301	296	284	271	299	306	152	166	200	328	302	294	306
DOC	2,99	1,88	1,66	2,02	2,11	2,31	3,28	2,88	2,72	3,11	1,89	2,54	1,32	2,149
UV ₂₅₄	0,0301	0,0253	0,0234	0,0292	0,0301	0,0386	0,0376	0,0297	0,0310	0,034	0,0211	0,0275	0,0101	0,0218
DBPs														
TCM	15,9 ± 2,1	9,4 ± 1,6	13,4 ± 1,3	21,0 ± 2,0	22,1 ± 3,2	26,8 ± 1,6	27,2 ± 2,3	21,4 ± 1,8	34,6 ± 2,4	45,0 ± 3,1	5,1 ± 0,2	44,3 ± 3,4	5,9 ± 0,3	5,8 ± 1,1
BDCM	16,4 ± 1,2	8,3 ± 0,6	12,7 ± 0,4	18,3 ± 1,4	14,6 ± 0,8	20,4 ± 1,9	23,6 ± 2,2	18,6 ± 0,7	14,8 ± 3,3	14,2 ± 1,9	8,2 ± 0,6	16,1 ± 1,1	4,3 ± 0,2	6,3 ± 0,3
DBCM	11,2 ± 0,4	5,4 ± 0,2	11 ± 0,3	10,4 ± 0,4	16,2 ± 0,9	13,2 ± 1,1	15,1 ± 1,6	10,9 ± 0,4	3,8 ± 0,1	4,3 ± 0,2	7,6 ± 0,8	14,4 ± 1,1	3,2 ± 0,9	10,1 ± 0,8
TBM	2,1 ± 0,2	3,7 ± 0,1	4,8 ± 0,5	3,14 ± 0,6	1,0 ± 0,3	2,9 ± 0,4	1,9 ± 0,1	4,3 ± 0,2	2,4 ± 0,1	3,9 ± 0,4	3,21 ± 0,1	4,0 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,9 ± 0,5
BNM	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	1,03 ± 0,4	n,d,	0,49 ± 0,2	3,43 ± 0,6	3,37 ± 0,3	0,61 ± 0,2	n,d,
BCAN	0,51 ± 0,2	0,19 ± 0,1	2,63 ± 0,4	2,07 ± 0,5	0,45 ± 0,2	1,53 ± 0,5	0,54 ± 0,2	0,92 ± 0,3	1,00 ± 0,3	0,27 ± 0,1	0,17 ± 0,2	n,d,	n,d,	n,d,
DBAN	n,d,	2,13 ± 0,4	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,
DCAN	0,33 ± 0,1	0,13 ± 0,1	1,29 ± 0,3	0,79 ± 0,2	0,38 ± 0,1	0,61 ± 0,2	0,31 ± 0,1	0,54 ± 0,2	0,58 ± 0,2	0,18 ± 0,1	n,d,	0,23 ± 0,1	n,d,	n,d,
1,3DCA	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	1,02 ± 0,3	n,d,	0,98	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,	n,d,

Media de concentración encontrada (μg/L)

n,d, no detectado

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló un nuevo método basado en microextracción en fase líquida asistida con efervescencia, en espacio de cabeza, con fibra hueca dispuesta en espiral (EA-SHF LPME) para la extracción simultánea y la pre-concentración de 18 DBPs de cuatro grupos diferentes, 4 THMs, 6 HNMs, 6 HANs y 2 HK en agua potable. El análisis del extracto se realizó por GC μ ECD, confirmando la identificación de los compuestos por GC-MS.

El método desarrollado aporta innovaciones como:

- a) La extracción simultánea asistida por efervescencia de 4 THMs, 6 HNMs, 6 HANs y 2 HK con fibra hueca.
- b) La disposición de fibra hueca en espiral (SHF) con un nuevo dispositivo soporte.
- c) El empleo de la tecnología CAD/CAM y fabricación de piezas “a medida” con impresora 3D en el análisis químico.

La extracción se realizó en fase líquida, utilizando piezas de fibra hueca de 10 cm de longitud. La fibra hueca se dispuso en forma de espiral sobre un dispositivo soporte especialmente diseñado y construido para ello. El dispositivo soporte fue diseñado mediante CAD/CAM con software Autodesk Autocad Inventor y CURA 2.4, construido de material termoplástico (PLA) por extrusión utilizando una impresora 3D. El uso del dispositivo soporte contribuyó a la repetibilidad de las condiciones de extracción en los sucesivos ensayos, reduciendo la manipulación de la fibra hueca y facilitando la operación de extracción.

En nuestra opinión, la aplicación de las nuevas tecnologías de diseño CAD/CAM y fabricación mediante impresión en 3D de código abierto al análisis químico, pueden impulsar el diseño de prototipos y dispositivos que faciliten y mejoren la técnica analítica.

En este trabajo se estudiaron inicialmente las variables implicadas en la extracción de los DBPs. Las condiciones óptimas fueron: volumen de la muestra 8 ml en vial de 20 ml La muestra se ajustó a pH 3 con ácido sulfúrico 0,1 M, adición de 300 mg / ml de sulfato de sodio y adición de 200 μ l de modificador orgánico (MTBE). Condiciones de extracción: Piezas de fibra hueca (Accurel Q 3/2 polipropileno) de 10 cm de largo, dispuestas en espiral utilizando un dispositivo de soporte, en configuración de espacio de cabeza. El disolvente aceptor fue 1-octanol y temperatura / tiempo / velocidad de agitación a 45 °C / 30 min / 700 rpm. A continuación, se estudió la mejora de la

extracción mediante la aplicación de burbujas de CO₂, generadas por una mezcla efervescente. La optimización del método de extracción se logró utilizando 1,2 gramos de mezcla efervescente de ácido cítrico y bicarbonato sódico en relación molar 1: 2; Se evitó la adición de modificador orgánico y se disminuyó la velocidad de agitación a 200 rpm. Las otras condiciones de extracción fueron similares al método no efervescente. A continuación se compararon los dos métodos desarrollados, con y sin efervescencia. Se encontró que la efervescencia favoreció la extracción de la mayoría de los objetivos de DBP, con la excepción de TCM, DBCM, BNM, TCNM, TCAN, sin embargo se obtuvo una alta eficiencia de extracción para todos los analitos. Así como buenos resultados de linealidad, repetibilidad y recuperación. El nuevo método EA-SHF LPME GC μ ECD se aplicó para la determinación simultánea de DBPs en muestras de agua de suministro de seis sistemas de abastecimiento demostrando una buena capacidad para su empleo en el control de calidad del agua de consumo.

REFERENCIAS

- Antoniou, C.V., Koukouraki, E.E. and Diamadopoulos, E., 2006. Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1132 (1-2), 310-314.
- Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J. and Kroner, R.C., 1974. Occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *Journal / American Water Works Association* 66 (12), 703-706.
- Bichsel, Y. and Von Gunten, U., 2000. Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters. *Environmental Science and Technology* 34 (13), 2784-2791.
- Bond, T., Huang, J., Templeton, M.R. and Graham, N., 2011. Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water – A review. *Water Research* 45 (15), 4341-4354.
- Bougeard, C.M.M., Goslan, E.H., Jefferson, B. and Parsons, S.A., 2010. Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine. *Water Research* 44 (3), 729-740.
- Carasek, E. and Merib, J., 2015. Membrane-based microextraction techniques in analytical chemistry: A review. *Analytica Chimica Acta* 880, 8-25.
- Chang, C.-H. and Urban, P.L., 2016. Fizzy Extraction of Volatile and Semivolatile Compounds into the Gas Phase. *Analytical Chemistry* 88 (17), 8735-8740.
- D70/2009 de 31 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento de Vigilancia Sanitaria y Calidad del Agua de Consumo Humano de Andalucía. Andalucía., C.d.S.J.d. (ed), BOJA num 73 de 17/04/2009.
- Dodd, M.C., Vu, N.D., Ammann, A., Le, V.C., Kissner, R., Pham, H.V., Cao, T.H., Berg, M. and von Gunten, U., 2006. Kinetics and Mechanistic Aspects of As(III) Oxidation by Aqueous Chlorine, Chloramines, and Ozone: Relevance to Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology* 40 (10), 3285-3292.
- Ghambarian, M., Yamini, Y. and Esrafil, A., 2012. Developments in hollow fiber based liquid-phase microextraction: principles and applications. *Microchimica Acta* 177 (3), 271-294.

- Golfinopoulos, S.K. and Nikolaou, A.D., 2005. Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece. *Desalination* 176 (1–3), 13-24.
- Hansson, R.C., Henderson, M.J., Jack, P. and Taylor, R.D., 1987. Iodoform taste complaints in chloramination. *Water Research* 21 (10), 1265-1271.
- Hoigné, J. and Bader, H., 1988. The formation of trichloronitromethane (chloropicrin) and chloroform in a combined ozonation/chlorination treatment of drinking water. *Water Research* 22 (3), 313-319.
- J.W. Hodgeson, A.L.C., 1995. Method 551.1. Determination of Chlorinated Disinfection Byproducts, Chlorinated Solvents, and Halogenated Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid/Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron Capture Detection. US EPA.
- Johnson, D.W. and Margerum, D.W., 1991. Non-metal redox kinetics: a reexamination of the mechanism of the reaction between hypochlorite and nitrite ions. *Inorganic Chemistry* 30 (25), 4845-4851.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scrimanti, M.J., Onstad, G.D. and Thruston, A.D., 2006. Occurrence of a New Generation of Disinfection Byproducts. *Environmental Science & Technology* 40 (23), 7175-7185.
- Laaks, J., Jochmann, M.A. and Schmidt, T.C., 2012. Solvent-free microextraction techniques in gas chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402 (2), 565-571.
- Lasarte-Aragonés, G., Lucena, R., Cárdenas, S. and Valcárcel, M., 2011. Effervescence-assisted dispersive micro-solid phase extraction. *Journal of Chromatography A* 1218 (51), 9128-9134.
- Liew, D., Linge, K.L., Joll, C.A., Heitz, A. and Charrois, J.W.A., 2012. Determination of halonitromethanes and haloacetamides: An evaluation of sample preservation and analyte stability in drinking water. *Journal of Chromatography A* 1241, 117-122.
- Liu, X., Shen, Z., Wang, P., Liu, C., Zhou, Z. and Liu, D., 2014. Effervescence assisted on-site liquid phase microextraction for the determination of five triazine herbicides in water. *Journal of Chromatography A* 1371, 58-64.
- Liu, Y., Duan, J., Li, W., Lai, Q., Saint, C.P. and Mulcahy, D., 2015. Determination of Volatile Disinfection Byproducts in Water by Gas

Chromatography–Triple Quadrupole Mass Spectrometry. *Analytical Letters* 48 (1), 188-203.

- Luo, Q., Chen, X., Wei, Z., Xu, X., Wang, D. and Wang, Z., 2014. Simultaneous and high-throughput analysis of iodo-trihalomethanes, haloacetonitriles, and halonitromethanes in drinking water using solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry: an optimization of sample preparation. *Journal of Chromatography A* 1365, 45-53.
- Martí, J. 2003 *Water treatment/Tratamiento de aguas*. STENCO (ed), Barcelona.
- Montesinos, I., Cardador, M.J. and Gallego, M., 2011. Determination of halonitromethanes in treated water. *Journal of Chromatography A* 1218 (18), 2497-2504.
- Montesinos, I. and Gallego, M., 2012a. Headspace gas chromatography–mass spectrometry for rapid determination of halonitromethanes in tap and swimming pool water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402 (7), 2315-2323.
- Montesinos, I. and Gallego, M., 2012b. Solvent-minimized extraction for determining halonitromethanes and trihalomethanes in water. *Journal of Chromatography A* 1248, 1-8.
- Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D., Golfinopoulos, S.K. and Kostopoulou, M.N., 2002. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water. *Talanta* 56 (4), 717-726.
- Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D., Kostopoulou, M.N. and Golfinopoulos, S.K., 2001. Investigation of the behaviour of haloketones in water samples. *Chemosphere* 44 (5), 907-912.
- Pearce, J.M., 2012. Building research equipment with free, open-source hardware. *Science* 337 (6100), 1303-1304.
- Peña, F., Cárdenas, S., Gallego, M. and Valcárcel, M., 2004. Combining headspace gas chromatography with mass spectrometry detection for confirmation of hydrocarbon residues in virgin olive oil following automatic screening. *Journal of Chromatography A* 1052 (1–2), 137-143.
- Plotka-Wasyłka, J., Owczarek, K. and Namieśnik, J., 2016. Modern solutions in the field of microextraction using liquid as a medium of extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 85, Part C, 46-64.

- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R. and DeMarini, D.M., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research* 636 (1-3), 178-242.
- Rook, J.J., 1974. Formation and occurrence of haloforms in drinking water.
- Serrano, M., Silva, M. and Gallego, M., 2014. Fast and "green" method for the analytical monitoring of haloketones in treated water. *Journal of Chromatography A* 1358, 232-239.
- Serrano, M., Silva, M. and Gallego, M., 2015. Determination of 14 haloketones in treated water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1407, 208-215.
- Simpson, K.L. and Hayes, K.P., 1998. Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective. *Water Research* 32 (5), 1522-1528.
- Tymrak, B.M., Kreiger, M. and Pearce, J.M., 2014. Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions. *Materials and Design* 58, 242-246.
- USEPA 1995 EPA 600/R95/131 A Methods for the determination of organic compounds in drinking water supplement III, National Exposure Research Laboratory, Cincinnati, OH.
- USEPA 2002 EPA/600/R-02/68. Occurrence of Disinfection By-Products (DBPS) of health concern In drinking water results of a nationwide DBP occurrence study, Ahtens, GA.
- USEPA 2007 Drinking water standards and health advisories. table.
- Villanueva, C.M., Cordier, S., Font-Ribera, L., Salas, L.A. and Levallois, P., 2015. Overview of Disinfection By-products and Associated Health Effects. *Current environmental health reports* 2 (1), 107-115.
- WHO 2011 Guidelines for drinking water quality, Malta.
- Xu, X., Mariano, T.M., Laskin, J.D. and Weisel, C.P., 2002. Percutaneous absorption of trihalomethanes, haloacetic acids, and haloketones. *Toxicology and Applied Pharmacology* 184 (1), 19-26.
- Yang, M., Wu, X., Jia, Y., Xi, X., Yang, X., Lu, R., Zhang, S., Gao, H. and Zhou, W., 2016. Use of magnetic effervescent tablet-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction to extract fungicides from

environmental waters with the aid of experimental design methodology. *Analytica Chimica Acta* 906, 118-127.

Zhang, J. and Lee, H.K., 2009. Application of dynamic liquid-phase microextraction and injection port derivatization combined with gas chromatography-mass spectrometry to the determination of acidic pharmaceutically active compounds in water samples. *Journal of Chromatography A* 1216 (44), 7527-7532.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en los trabajos expuestos en ésta Tesis, se extraen las siguientes conclusiones:

A) Factores que intervienen en la formación de THMs en sistemas de abastecimiento, procesos de tratamiento y modelos predictivos para el control y minimización.

1. En el estudio realizado a escala real en el sistema de distribución de agua de consumo de la ETAP de Aljaraque, con cuatro diferentes procesos de tratamiento durante un periodo de siete años (2005-2012) se obtuvo una significativa variación estacional y espacial de concentraciones de trihalometanos. Así, las concentraciones de TTHM obtenidos en verano fueron entre 1,17 a 1,85 veces superior a las de invierno. Igualmente las concentraciones de TTHM en el punto de muestreo más alejado del sistema de distribución fueron entre 1,1 y 1,7 veces superiores a las del punto origen, a la salida de la ETAP. El rango de variación estacional y espacial varió según el proceso de tratamiento aplicado.

En un segundo estudio realizado a escala real sobre cuatro sistemas de abastecimiento de la provincia de Huelva (ETAP Aljaraque, ETAP Lepe, ETAP Riotinto y ETAP La Palma) durante un periodo de cuatro años (2011-2015), se obtuvieron rangos de variación estacional de 1,41, 1,34, 1,41 y 1,15, y rangos de variación espacial de 1,1, 1,26, 1,34 y 1,13, respectivamente.

2. Se demostró una clara influencia de los procesos de tratamiento aplicados en ETAP sobre la variación estacional y espacial de THMs en el sistema de distribución. Así, se obtuvieron los menores rangos de variación estacional y espacial en aguas tratadas con procesos intensivos de oxidación, gracias a la efectiva eliminación de los precursores orgánicos. En general se ha comprobado que la eficacia del proceso de oxidación en ETAP contribuye a la disminución de contenidos de TTHM en el agua del sistema de distribución, reduce el efecto de la variación estacional / espacial y aporta estabilidad en la calidad del agua.
3. Se encontró una significativa influencia de las variables DOC, ión bromuro, temperatura y pH del agua tratada, así como del tiempo de contacto, sobre la formación de trihalometanos en el sistema de distribución. No se

encontró correlación con la dosis de cloro aplicado en la ETAP aunque se encontró una significativa influencia de la dosis acumulada de cloro (D) (suma de dosis de cloro añadido en la ETAP y las sucesivas recloraciones) sobre la formación de THMs en el sistema de distribución. Este efecto no había sido aportado en la bibliografía.

4. Entre los cuatro tratamientos estudiados en la ETAP de Aljaraque, el proceso de tratamiento avanzado que incluye ozonización y filtración/adsorción con carbón activo granular fue el mas efectivo y estable, obteniendo los valores más bajos de TTHM así como el menor rango de variación estacional y espacial en el agua del sistema de distribución. Tambien se obtuvo buen resultado con un senclo proceso convencional consistente en oxidación por permanganato potásico, retrasando la aplicación del cloro hasta la etapa final del tratamiento, aunque fue inestable en verano y con proliferación de algas en decantación. Por otro lado, el tratamiento con dosificación de carbón activo en polvo obtuvo bajas concentraciones de cloroformo y mejoró la sedimentación, reduciendo la dosis de coagulante en un 12%. El proceso convencional con pre-cloración fue descartado por las elevadas concentraciones de TTHM que produce, llegando a superar los valores reglamentarios.
5. Se desarrolló, por primera vez, un modelo predictivo de formación de trihalometanos en dos etapas (ETAP y DS), con buena capacidad predictiva y buena adaptabilidad a diferentes escenarios de tratamientos, calidad de agua y características de sistemas de distribución. El nuevo modelo predictivo en dos etapas reduce el carácter específico o individual de los modelos desarrollados hasta la fecha en la literatura científica. Predice con errores bajos, la formación de TTHM en el proceso de tratamiento y en el sistema de distribución de agua, vinculando los resultados de las predicciones de TTHM en el agua del sistema de distribución con la efectividad del proceso de tratamiento aplicado en la ETAP. El modelo fue validado y comprobado a escala real, estimándose que puede ser una herramienta útil para el control de los procesos, permitiendo el ajuste anticipado del tratamiento para evitar incidencias de elevaciones de THMs en el grifo del consumidor.

B) Desarrollo de métodos analíticos para la determinación simultánea de subproductos de desinfección regulados y emergentes en aguas de consumo.

6. Se desarrolló un nuevo método analítico de determinación simultánea de THMs regulados y THMs emergentes iodados basado en HF-LPME y GC- μ ECD. Se optimizaron las variables que afectan a la extracción, mediante ensayos univariantes y a continuación mediante diseño de experimentos por compuesto central rotatable (RCCD). El nuevo método consiguió buena linealidad, reproducibilidad y precisión. Los límites de detección obtenidos fueron muy bajos, del orden de ng/L (THM4: 3–44 ng/L; I-THM: 1–3 ng/L). El método permite la extracción de los analitos de forma rápida y sencilla con una elevada eficiencia de extracción, emplea muy bajos volúmenes de disolventes, evitando problemas de contaminación cruzada. Es aplicable en aguas de consumo, con muy bajos contenidos de I-THMs. Este método fue el primero en emplear microextracción con fibra hueca para la extracción y determinación simultánea de los 10 THMs en aguas de consumo.
7. Se desarrolló un nuevo método analítico para la determinación simultánea de 18 DBPs de cuatro grupos diferentes, 4 THMs, 6 HNMs, 6 HANs y 2 HK en agua potable, basado en microextracción en fase líquida asistida con efervescencia, en espacio de cabeza, con fibra hueca dispuesta en espiral (EA-SHF LPME). El análisis del extracto se realizó por GC μ ECD, confirmando la identificación de los compuestos por GC-MS. El nuevo método aporta una serie de innovaciones como la determinación simultánea de 4 THMs, 6 HNMs, 6 HANs y 2 HK, el empleo de efervescencia para la mejora de la extracción con fibra hueca en espacio de cabeza, el empleo de fibra hueca dispuesta en espiral (SHF) con dispositivo soporte, así como el uso de la tecnología CAD/CAM y fabricación de piezas “a medida” con impresora 3D en el análisis químico. La aplicación de las nuevas tecnologías de diseño CAD/CAM y fabricación mediante impresión en 3D de código abierto al análisis químico, pueden impulsar el diseño de prototipos y dispositivos que faciliten y mejoren la técnica analítica.
8. Se empleó la efervescencia en la extracción, por generación de burbujas de CO₂, con una mezcla efervescente. La optimización del método de extracción se logró utilizando 1,2 gramos de mezcla efervescente de ácido cítrico y bicarbonato sódico en relación molar 1:2; con la efervescencia se

evitó la adición de modificador orgánico y se disminuyó la velocidad de agitación. La efervescencia favoreció la extracción de la mayoría de los DBPs, con la excepción de TCM, DBCM, BNM, TCNM, TCAN, obteniendo una buena eficiencia de extracción para todos los analitos. El método fue validado, obteniendo buenos resultados de linealidad, repetibilidad y recuperación. El nuevo método EA-SHF LPME GC μ ECD se aplicó para la determinación simultánea de DBPs en muestras de agua de suministro de seis sistemas de abastecimiento.

9. Entre los DBPs emergentes encontrados en el agua de los sistemas de distribución estudiados, las mayores concentraciones de I-THMs (Σ I-THM: 126,9 ng/L), con sólo dos especies (CHBrClI: 83,9 ng/L y CHCl_2I 43,0 ng/L) se detectaron en aguas tratadas con proceso avanzado por preozonización y adsorción con GAC, aunque éstos compuestos no fueron detectados en el agua del sistema de distribución lo que sugiere una posible degradación favorecido por el tiempo de contacto. El tratamiento convencional con preoxidación por permanganato potásico produjo una mayor variedad de especies de I-THMs, aunque en muy bajas concentraciones CHCl_2I (3–18 ng/L), CHCl_2 (8–12 ng/L), CHBrI_2 (2–6 ng/L), CHBrClI (4–7 ng/L) y CHI_3 (1–6 ng/L), observándose un comportamiento de formación diferente a los THM regulados; se observó un ligero aumento en de CHCl_2I en los depósitos, probablemente debido al tratamiento de reclusión y sin embargo no se detectó CHI_3 en ninguna muestra de depósito lo que sugiere que el tiempo de contacto favorece su degradación. No se detectó ninguna especie de I-THM en agua de origen subterránea con tratamiento de desinfección.

Se detectaron concentraciones de BNM, BCAN, DBAN DCAN y 1,3 DCA entre 0,49-3,43, 0,17-2,63, 2,13, 0,13-0,79 y 1,02 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, siendo generalmente mayores en agua tratada a salida de ETAPs, que en sus correspondientes depósitos de distribución, lo que sugiere una posible degradación con el tiempo de contacto. En abastecimientos con agua de origen subterránea con desinfección no se detectó ninguno de los HNMs, HANs ni HKs analizados.

ANEXOS

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS:

“Seasonal and spatial evolution of trihalomethanes in a drinking water distribution system according to the treatment process”

A Domínguez-Tello, A.Arias-Borrego, Tamara Garcia-Barrera, J.L.Gómez Ariza
Environmental Monitoring and Assessment (2015) 187 (11): 662

“Application of hollow fiber liquid phase microextraction for simultaneous determination of regulated and emerging iodinated trihalomethanes in drinking water”

A Domínguez-Tello, A.Arias-Borrego, Tamara Garcia-Barrera, J.L.Gómez Ariza
Journal of Chromatography A (2015) 1402, 8-16

“Two-stage predictive model for controlling of trihalomethanes in water treatment plants and distribution system. Application on three different water supply systems”.

A Domínguez-Tello, A.Arias-Borrego, Tamara Garcia-Barrera, J.L.Gómez Ariza
Enviado a Environmental Science and Pollution Research (2017)

“Effervescence-assisted spiral-hollow fiber liquid phase microextraction (EA-SHF-LPME) for the simultaneous determination of disinfection by-products in drinking water”

A Domínguez-Tello, A.Arias-Borrego, Tamara Garcia-Barrera, J.L.Gómez Ariza
Enviado a Journal of Chromatography A (2017)

ANEXOS

Artículos científicos

Los artículos que forman parte del apartado "Anexos" han sido retirados de la tesis debido a restricciones relativas a los derechos de autor. En sustitución del artículo ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace a Arias Montano, Repositorio Institucional de la Universidad de Huelva o a la revista, y resumen si lo tuviera.

- Domínguez Tello, A. Arias Borrego, A., García Barrera, T., Gómez Ariza, J.L.: "Seasonal and spatial evolution of trihalomethanes in a drinking water distribution system according to the treatment process". Environmental Monitoring and Assessment. Vol. 187:662, (2015). DOI: 10.1007/s10661-015-4885-8

Enlace al texto completo del artículo en Arias Montano:

<http://hdl.handle.net/10272/12839>

RESUMEN:

This paper comparatively shows the influence of four water treatment processes on the formation of trihalomethanes (THMs) in a water distribution system. The study was performed from February 2005 to January 2012 with analytical data of 600 samples taken in Aljaraque water treatment plant (WTP) and 16 locations along the water distribution system (WDS) in the region of Andévalo and the coast of Huelva (southwest Spain), a region with significant seasonal and population changes. The comparison of results in the four different processes studied indicated a clear link of the treatment process with the formation of THM along the WDS. The most effective treatment process is preozonation and activated carbon filtration (P3), which is also the most stable under summer temperatures. Experiments also show low levels of THMs with the conventional process of preoxidation with potassium permanganate (P4), delaying the chlorination to the end of the WTP; however, this simple and economical treatment process is less effective and less stable than P3. In this study, strong seasonal variations were obtained (increase of THM from winter to summer of 1.17 to 1.85 times) and a strong spatial variation (1.1 to 1.7 times from WTP to end points of WDS) which largely depends on the treatment process applied. There was also a strong correlation between THM levels and water temperature, contact time and pH. On the other hand, it was found that THM formation is not proportional to the applied chlorine dose in the treatment process, but there is a direct relationship with the accumulated dose of chlorine. Finally, predictive models based on multiple linear regressions are proposed for each treatment process.

- Domínguez Tello, A. ,Arias Borrego, A., García Barrera, T., Gómez Ariza, J.L.: "Application of hollow fiber liquid phase microextraction for simultaneous determination of regulated and emerging iodinated trihalomethanes in drinking water". Journal of Chromatography A. Vol. 1402, págs. 8–16, (2015). DOI: 10.1016/j.chroma.2015.05.020

Enlace al texto completo del artículo en Arias Montano:

<http://hdl.handle.net/10272/12852>

RESUMEN:

Trihalomethanes (THMs) are regulated disinfection by-products (DBPs) most commonly analyzed in quality control water supply due to their harmful effects on health. However, few data exist about the content of emerging iodo-trihalomethanes (I-THMs) which are present in drinking water at very low concentrations (in the order of ng L⁻¹). For this reason a two-phase hollow fiber liquid phase microextraction method for the simultaneous determination of four regulated trihalomethanes and six emerging iodo-trihalomethanes using GC- μ ECD and GC-MS with detection limits in the range of few ng L⁻¹ has been developed. A central composite design was used to optimize conditions for simultaneous extraction. The best extraction recovery was obtained with 19.2 min at 27.1 °C and 900 rpm, without salt addition, using a supported hollow fiber membrane of 10.5 cm (0.6 mm id) and 1-octanol as acceptor phase. The limits of detection for the regulated THMs and I-THMs were 3–44 ng L⁻¹ and 1–3 ng L⁻¹, respectively. The calibration curves showed good linearity ($R^2 > 0.995$) and good repeatability (3–22%). The relative recoveries in water were between 96.5% and 105.2%. The method was applied for the simultaneous determination of trihalomethanes in supply water samples from seven water distribution systems (WDS) in the Huelva area, located at the southwest Spain, which use different water-treatment processes. The highest concentrations of I-THMs, particularly CHBrClI and CHCl₂I, were detected in water treated with advanced treatment process using pre-ozonation, however these compounds were not detected or decreased along distribution system. In the samples of treated water with conventional treatment, using pre-oxidation by permanganate and distribution network, CHCl₂I, CHBrClI, CHClI₂, CHBrI₂ and CHI₃ were detected at very low concentrations (1–18 ng L⁻¹). Finally, in water samples from underground origin without oxidation treatment, in which only disinfection with sodium hypochlorite was applied, I-THMs were not detected.

- Domínguez Tello, A., Arias Borrego, A., García Barrera, A., Gómez Ariza, J.L.: "Two-stage predictive model for controlling of trihalomethanes in water treatment plants and distribution system. Application on three different water supply systems". Enviado a Environmental Science and Pollution Research (2017)

RESUMEN:

The trihalomethanes (TTHMs) and others disinfection by-products (DBPs) are formed in drinking water by the reaction of chlorine with organic precursors contained in the source water, in two consecutive and linked stages, that starts at the treatment plant and continues in second stage along the distribution system (DS) by reaction of residual chlorine with organic precursors not removed. Following this approach, this study aimed at developing a two-stage empirical model for predicting the formation of TTHMs in the water treatment plant and subsequently their evolution along the water distribution system (WDS). The aim of the two-stage model was to improve the predictive capability for a wide range of scenarios of water treatments and distribution systems. The two-stage model was developed using multiple regression analysis from a database (January 2007 to July 2012) using three different treatment processes (conventional and advanced) in the water supply system of Aljaraque area (southwest of Spain). Then, the new model was validated using a recent database from the same water supply system (January 2011 to May 2015). The validation results indicated no significant difference in the predictive and observed values of TTHM (R^2 0.874, analytical variance <17%). The new model was applied to three different supply systems with different treatment processes and different characteristics. Acceptable predictions were obtained in the three distribution systems studied, proving the adaptability of the new model to the boundary conditions. Finally the predictive capability of the new model was compared with 17 other models selected from the literature, showing satisfactory results prediction and excellent adaptability to treatment processes.

- Domínguez Tello, A., Arias Borrego, A., García Barrera, T., Gómez Ariza, J.L.: "Effervescence-assisted spiral-hollow fiber liquid phase microextraction (EA-SHF-LPME) for the simultaneous determination of disinfection by-products in drinking water". Enviado a Journal of Chromatography A (2017)

RESUMEN:

The study of halonitromethanes (HNMs), haloacetonitriles (HANs) and haloketones (HKs) in drinking water supplies has raised a growing interest in the last decade, due to its toxicity significantly higher than the regulated disinfection byproducts (DBPs). Concern about the effects of those compounds on consumer health motivates the need to develop new and efficient analytical methods for their control and minimization. The aim of the work was the simultaneous analysis of eighteen DBPs of four different groups (4 THMs, 6 HNMs, 6 HANs and 2 HKs). The DBPs target were extracted by hollow fiber phase liquid microextraction (HF LPME) in headspace configuration using pieces of hollow fiber of 10 cm arranged in spiral-shaped. Then

the extract was analyzed by GC/ μ ECD. In order to facilitate the 50 extraction operation, improving precision and reducing the handling of the fiber during the extraction 51 operation, an innovative device specially designed was used. The support device was designed by CAD / 52 CAM technology using Autodesk Autocad Inventor and 3D CURA software and built in material 53 thermoplastic polylactic acid (PLA) by extrusion with open source 3D printer Prusa i3 p3steel. 54 Parameters affecting the extraction were investigated to select the most favorable conditions. The 55 improvement of extraction efficiency was then studied by the application of CO₂ bubbles produced with 56 an effervescent mixture with citric acid and sodium bicarbonate in molar relation 1:2. The new HSEA-57 SHF-LPME/GC- μ ECD method indicated high extraction efficiency, with enrichment factor (E_e) between 58 13.1 and 140.1, better to the non-effervescent method (except for TCM, DBCM, BNM, TCNM, TCAN). 59 The new method got low limits of detection (LOD) in the range of 10 to 35, 12 to 145, 17 to 79 and 10 to 60 16 ng L⁻¹ for THMs, HNMs, HANs and HKs respectively), good linearity, good repeatability (RDS% 4.7 61 to 12.8) and recovery range between 79 to 112%. The new method was applied for the simultaneous 62 determination of DBPs in supply water samples from six water distribution systems, which use different 63 treatment processes. In addition of the four THMs, BNM, BCAN, DBAN DCAN and 1,3 DCA were 64 detected at concentrations of 0.49 to 3.43, 0.19 to 2.07, 0.4, 0.1 to 1.29 and 0.98 to 1.02 μ g L⁻¹ 65 respectively.