

CONTAMINANTES PROCEDENTES DEL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS DE CONSUMO EN LA CAPV

ANÁLISIS DE LOS TRATAMIENTOS Y DE LAS VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA
FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS EN LA CAPV

Marzo 2011

García Vázquez, Raquel

Astillero Pinilla, M^a José

Onaindia Olalde, Concepción

Nuestro agradecimiento a las Unidades de Control y Vigilancia, así como a Jose Varela e Itziar
Zaldua por su contribución al proyecto

INTRODUCCIÓN

La desinfección del agua de consumo se lleva a cabo de forma habitual desde comienzos del siglo XX con el fin de eliminar los microorganismos patógenos.

Los desinfectantes utilizados en la potabilización del agua son sustancias oxidantes solubles en agua que además de desactivar los microorganismos patógenos reaccionan con la materia orgánica natural presente en el agua generando un tipo de contaminantes químicos llamados Subproductos de la Desinfección (SPDs).

Los SPDs están presentes en mezclas complejas que dependen de las características del agua bruta y de las condiciones del tratamiento. Se han identificado un elevado número de subproductos y se estima que se desconocen más del 60%. La exposición a estos contaminantes a través del agua potable clorada durante largos períodos de la vida puede originar efectos adversos sobre la salud.

Los desinfectantes utilizados predominantemente en la potabilización del agua son el cloro y sus derivados. El cloro reacciona con la materia orgánica natural para formar, entre otros subproductos, trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAAs), haloacetonitrilos (HAN), halocetonas, hidrato de cloral y cloropicrina.

Los Trihalometanos (THMs) son los subproductos de la desinfección que con más frecuencia se encuentran en el agua tratada con cloro. La mayor presencia de una especie u otra y la concentración de éstas depende de factores relacionados con las características del agua bruta y de parámetros relacionados con el tratamiento.

Estos factores son: la concentración y características de la materia orgánica e iones bromuro presentes en el agua bruta, la presencia de sustancias demanadantes de cloro, como el amonio, la alcalinidad, el tipo de tratamiento a la que se somete, el tipo y dosis de desinfectante utilizado, el tiempo de residencia en la red de distribución y la temperatura¹.

La materia orgánica presente en el agua bruta es el principal precursor de los SPD. La cantidad y reactividad de ésta es muy variable y depende, entre otros, del origen del agua (superficial o subterránea) y de las características del suelo, por lo tanto, las características químicas de la materia orgánica deben determinarse en cada caso y pueden variar dependiendo del área geográfica.

Los indicadores de la presencia de materia orgánica más utilizados son el carbono orgánico total (COT) o el carbono orgánico disuelto (COD) y la absorbancia ultravioleta a 254 nm².

El tratamiento del agua es también importante en la formación de SPDs, ya que si la materia orgánica presente en el agua no se elimina antes de entrar en contacto con el cloro, estará en disposición de reaccionar con el desinfectante para formar SPDs.

En la totalidad de las zonas de abastecimiento de la CAPV se utiliza cloro, ya sea en el proceso de pre-tratamiento y/o en la desinfección, no obstante las características del agua bruta, el oxidante y el lugar de realización de la pre-oxidación presentan variaciones de una zona a otra. Estas variaciones son las que pueden originar la gran variabilidad en las concentraciones por zona de

los SPD estudiados (ver Anexo 1.- Trihalometanos totales por zona de abastecimiento y territorio)

El objetivo de este informe es valorar la influencia de las características del agua bruta y de los tratamientos en la formación de THM en las zonas de abastecimiento de la CAPV y servir como base para la discusión y búsqueda de alternativas a los tratamientos actuales en aquellas zonas en las que sea necesario reducir la concentración de subproductos.

MÉTODO

Se diseñó un cuestionario que se remitió a las Unidades de Control y Vigilancia para recoger información actualizada sobre las características del agua y tratamientos de las zonas de la CAPV mayores de 500 habitantes.

Además se analizaron los datos de contenido en Carbono orgánico total del agua bruta de los años 2004 a 2009 de las zonas de las que se disponían datos en EKUIS y se compararon con el promedio de concentración de trihalometanos y ácidos haloacéticos de dichas zonas durante el mismo periodo de tiempo

Se formó un grupo de trabajo con técnicos voluntarios de las unidades de Control y Vigilancia y los técnicos del Departamento de Sanidad y Consumo para valorar las experiencias y resultados de los ensayos realizados en laboratorio y en planta para reducir la concentración de THM.

RESULTADOS

1) ANALISIS DE LOS TRATAMIENTOS, SISTEMAS DE DISTRIBUCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DEL AGUA BRUTA

Se recibieron 21 cuestionarios de zonas en estudio en las que el tratamiento es tipo A2 (tratamiento físico normal, tratamiento químico y desinfección). La encuesta contenía información sobre características del agua bruta, fases de tratamiento, sustancias utilizadas en cada fase, cantidad utilizada y redes de distribución, longitud y rechloraciones. En la tabla 1 se resumen los datos recogidos.

Origen y características del agua bruta

En cuanto al origen del agua bruta prácticamente no existen diferencias entre las zonas estudiadas siendo en los tres territorios mayoritariamente superficial, bien de río o embalse.

Como indicador de la presencia de materia orgánica en el agua bruta se ha utilizado la media de COT en el agua de captación antes de su entrada en la planta de tratamiento de todas las zonas en estudio de las que disponíamos del dato en EKUIS, en total son 40 zonas.

Hay diferencias importantes entre territorios en el contenido de carbono orgánico total. Araba y Bizkaia, tienen contenido de COT más elevado que

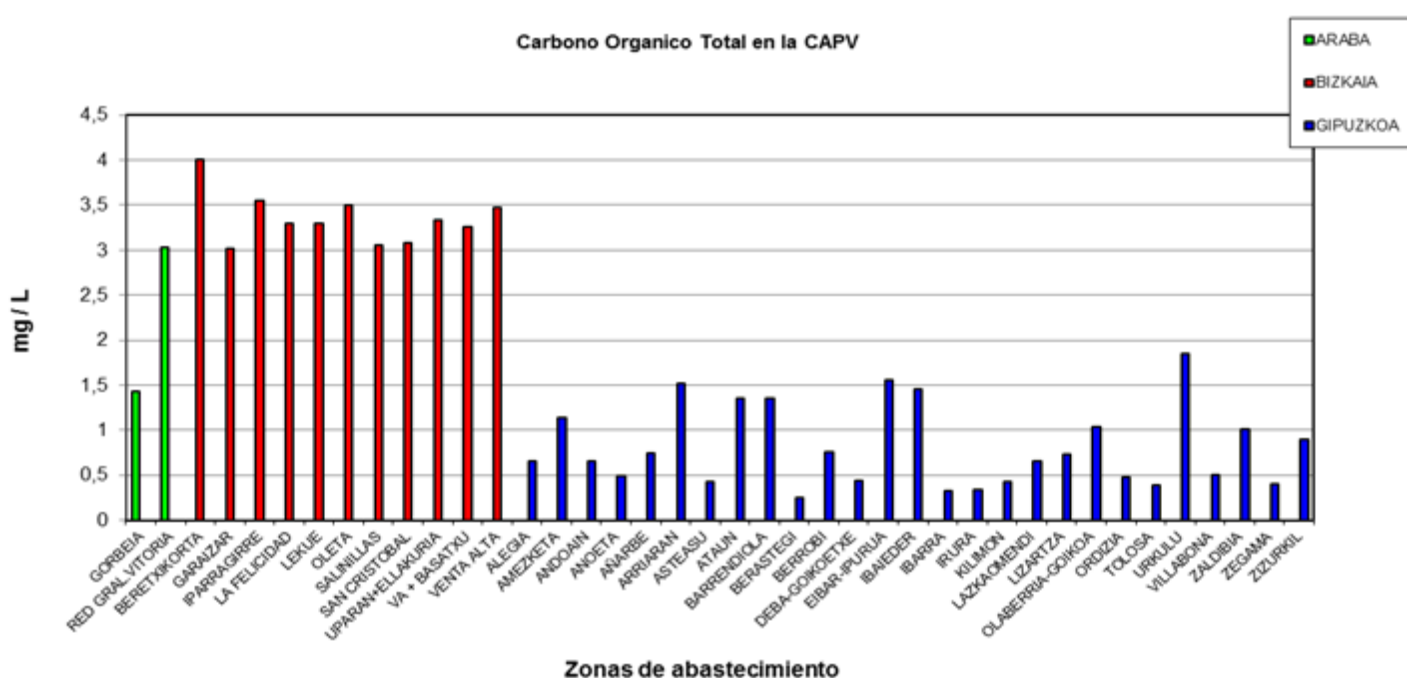
Gipuzkoa. Las medias de COT en Araba y Bizkaia son 3.83 mg/l y 3.25 mg/l respectivamente, mientras que la media de Gipuzkoa es 1,05 mg/l.

En Bizkaia, en todas las de las que se dispone del dato, los niveles medios de COT son elevados y van desde 3.06 mg/litro en Salinillas a 4.01 mg/litro en Beretxikorta.

En el territorio de Araba solamente se dispone de datos de dos zonas, en una de ellas la captación es de embalse y en la otra manantial. La media de COT es de 3.03 y 1.43 mg/litro respectivamente.

En Gipuzkoa, en las 27 zonas de abastecimiento estudiadas los niveles de COT son más bajos que en los otros dos territorios, la media más baja es de 0,245 mg/litro en Berastegi y la más alta 1,85 mg / litro en Urkullu (Grafico 1)

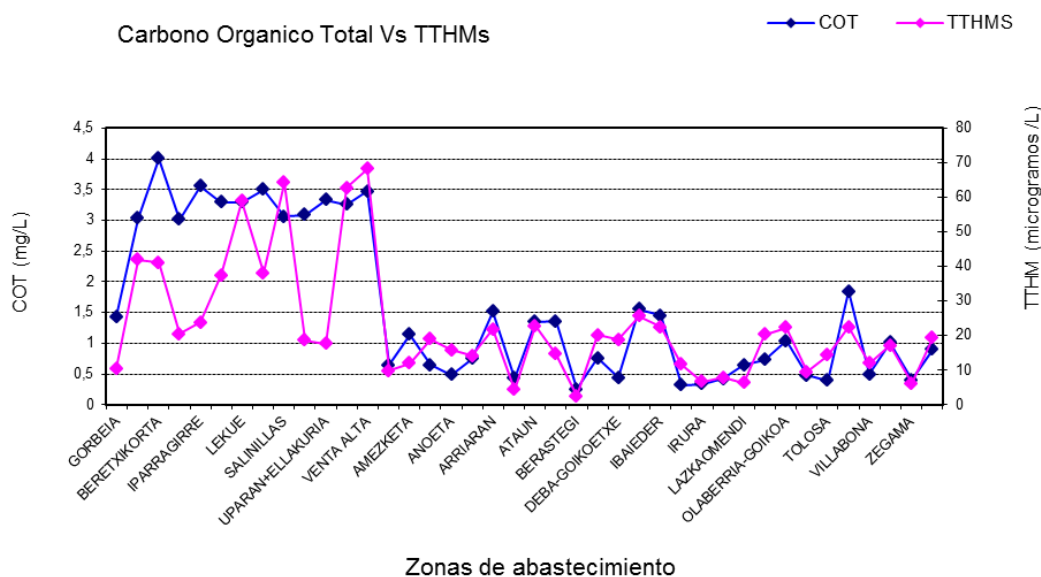
GRAFICO 1.- Carbono orgánico total por zona de abastecimiento y territorio



La diferencia entre los valores medios de COT de Araba-Bizkaia y Gipuzkoa es de 2,63 mg/L (IC 95%: 2,18 - 3,09), $p < 0,001$. Araba y Bizkaia se han analizado de forma conjunta ya que muchas de las zonas de abastecimiento de estos territorios tienen el mismo agua de origen (Sistema Zadorra).

En Gipuzkoa donde el contenido de COT en el agua bruta es bajo los valores de Trihalometanos Totales (TTHM) no superan el valor de 26 $\mu\text{g/l}$ para estas zonas de abastecimiento. En Bizkaia las zonas de abastecimiento con contenidos más elevados de TTHM están asociadas a valores de COT también altos, son Salinillas (64.27 $\mu\text{g/l}$ Vs 3,06 mg/l), Venta Alta+Basatxu (62.68 $\mu\text{g/l}$ Vs 3,26), Lekue (58.85 $\mu\text{g/l}$ Vs 3,48) y Venta Alta (69.12 $\mu\text{g/l}$ Vs 3,48). En Araba en la zona Gorbea (10.49 $\mu\text{g/l}$ Vs 1,43), y en la red general de Vitoria (41.90 $\mu\text{g/l}$ Vs 3,03) (Gráfico 2).

GRAFICO 2.- Carbono orgánico total y trihalometanos totales por zona de abastecimiento



Se ha encontrado asociación lineal positiva entre la variable Trihalometanos totales y el contenido en Carbono orgánico total del agua bruta (coeficiente de determinación r^2 0.583). Según estos resultados, la recta de regresión estimada explicaría el 58% de la variación total de los valores de TTHMs. El análisis de la variancia de la regresión es significativo ($p < 0,001$) así como los coeficientes de la recta estimada-

	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Intervalo de confianza para B al 95%	
	B	Error típ.	Beta			LI	LS
(Constante)	6.186	2.847		2.173	0.036	0.423	11.949
COT (medias)	10.406	1.429	0.763	7.282	0.000	7.513	13.298

a Variable dependiente: TTHMS (medias)

No obstante, existen algunas zonas en las que los valores elevados de COT no se corresponden con valores elevados de THMs, como en el caso de Oleta (38.12 $\mu\text{g/l}$ Vs 3,51 mg/l), Iparragirre (23.88 $\mu\text{g/l}$ Vs 3,55 mg/l), y San Cristobal (18.66 $\mu\text{g/l}$ Vs 3,09 mg/l). En estas tres zonas, a diferencia de todas las demás, el tratamiento de desinfección se realiza con sistema CETOLAR. La preoxidación también se realizó inicialmente con CETOLAR pero se fue abandonado y fue sustituida por hipoclorito.

Influencia del tratamiento

En general los tratamientos aplicados son similares en todas las plantas pero existen diferencias principalmente en los productos utilizados en la preoxidación y en el lugar donde se aplica el cloro en la desinfección.

En las plantas de Bizkaia y Araba la preoxidación y desinfección se realizan principalmente con cloro y la desinfección se realiza después de la filtración. En dos plantas de Bizkaia se ha utilizado durante años CETOLAR (cloro naciente) pero en los últimos años ha sido sustituido por cloro.

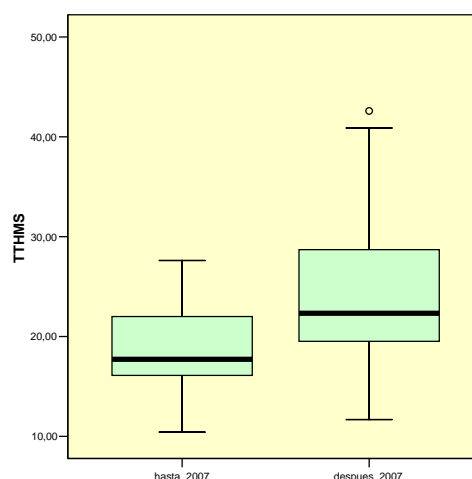
En las plantas de Gipuzkoa la preoxidación se realiza con ozono y la desinfección con cloro.

Se ha valorado la influencia del tratamiento en las zonas en las que se han introducido cambios en los últimos años.

En la planta de la zona Artzeniega en 2009 introdujeron un cambio en el tratamiento, sustituyendo el hipoclorito en la preoxidación por dióxido de cloro que se aplica en la entrada a filtros. Se ha observado una disminución en las concentraciones del total de THMs de los años 2004 - 2008 que era de 93,47 µg/l a 65.3 µg/l en el 2009. Aunque el número de muestras existente para 2009 es pequeño, (7 de las 25 totales), comparando las medias de ambos grupos, las diferencias son significativas. (P=0,011).

En la zona de Iparragirre a mediados del año 2007 se sustituyó la utilización de CETOLAR en la preoxidación por hipoclorito. Las medias de THMs anteriores a 2007 (18,41 µg/l incluyendo todos los datos de los que se dispone desde los años 90) y posteriores incluyendo los datos que se dispone de 2010 (24,62 µg/l) presentan diferencias significativas (p= 0 ,024).

AÑO	N	Media	Mediana	Máximo	Mínimo
1991	1	10.42	10.42	10.42	10.42
1996	4	19.33	19.05	27.61	11.60
1999	1	24.61	24.61	24.61	24.61
2004	1	17.01	17.01	17.01	17.01
2005	1	19.66	19.66	19.66	19.66
2006	2	17.57	17.57	18.42	16.71
2007	6	22.37	19.93	33.63	17.46
2008	6	30.53	28.70	42.59	22.56
2009	6	21.55	19.14	40.88	11.68
2010	2	22.83	22.83	23.57	22.09
Total	30	22.55	20.48	42.59	10.42



En la zona de Oleta, el tratamiento con CETOLAR en la preoxidación se mantuvo hasta finales del 2008. Se han comparado los valores promedio de THMs entre 2004 y 2008 y 2009 - 2010 (incluyendo los datos que se disponen de 2010), sin embargo las diferencias no son significativas ($P=0.152$). (En este caso se produce una fuerte subida del total de THMs al inicio de 2009, pero a finales de este año y el 2010 los valores se restablecen).

TTHM

2004_2008	N	Media	Mediana	Máximo	Mínimo
2004_2008	16	30.73	30.10	56.80	10.50
2009-2010	9	50.58	40.02	110.62	21.03
Total	25	37.88	30.10	110.62	10.50

No se ha podido valorar la influencia del tratamiento con ozono en la formación de THMs, pues en las zonas en las que se utiliza el contenido de COT en el agua bruta es menor.

Tiempo de retención

No se ha podido evaluar con profundidad la influencia del tiempo de residencia del agua en la red y de las rechloraciones debido a la poca información recogida en las encuestas. No obstante se ha realizado una comparación de medias entre el contenido de TTHMs en salida de ETAPs y en red (agregando los valores del resto de puntos de muestreo) en todas las zonas que abastecen a más de 25000 habitantes.

Las medias son prácticamente iguales en Garaizar y Elordi y muy similares en Sollano, Venta Alta y Lekue con ligeros incrementos de los niveles en la red pero sin diferencias significativas. En el resto de zonas el aumento de los valores en la red son significativos con diferencias que oscilan entre 6 y casi 12 $\mu\text{g/L}$ (tabla 2).

TERRITORIO	ZONA	Diferencia de medias	IC 95% de la diferencia	Significacion
Araba	Red General Vitoria	11,23	3,22 – 19,25	$p = 0,006$
Bizkaia	Venta Alta + Basatxu	11,06	4,90 – 17,23	$p = 0,006$
Gipuzkoa	Añarbe	7,30	5,52 – 9,08	$p < 0,001$
	Arriaran	8,19	4,09 – 12,30	$p < 0,001$
	Barrendiola	6,19	1,93 – 10,46	$P = 0,005$
	Ibaeder	11,31	8,06 – 14,55	$p < 0,001$
	Urkulu	11,80	8,67 – 14,92	$p < 0,001$

TABLA 2- Zonas con diferencias significativas en contenido medio de THMs red y SETAP

Variación estacional

Para valorar la influencia de la temperatura en el contenido de THMs hemos creado la variable invierno para las muestras recogidas durante los meses de octubre a abril incluidos y verano de mayo a septiembre. Hemos aplicado un t-test por territorio y en todos los casos las medias de los totales de THMs en verano e invierno presentan diferencias significativas. $P < 0,001$). Bizkaia en verano presenta valores que en promedio son $5.19 \mu\text{g/l}$ más altos que los de invierno (IC 95%: 2.50 a 7.97), en Gipuzkoa en verano presenta valores que en promedio son $2.79 \mu\text{g/l}$ más altos que los de invierno (IC 95%: 1.80 a 3.78), y en Araba, Red general de Vitoria, en verano presenta valores que en promedio son $11.41 \mu\text{g/l}$ más bajos que los de invierno (IC 95%: -17.50 a -4.33), pero hay que tener en cuenta que en la Red General de Vitoria en verano la desinfección se realiza con ozono.

2) ESTUDIO DE ALTERNATIVAS A LOS TRATAMIENTOS

El grupo de trabajo formado por Técnicos de Salud Pública y Técnicos de las Unidades de Control y Vigilancia de los abastecimientos de la CAPV ha valorado las distintas alternativas propuestas por la bibliografía estudiada.

Dentro de las posibilidades existentes y teniendo en cuenta la gran variabilidad encontrada en las zonas de abastecimiento de la CAPV en cuanto a origen y calidad de agua bruta, volumen de agua tratada y distribuida, longitud de redes y niveles de THM en grifo del consumidor, se ha considerado que el primer paso tiene que consistir en una revisión detallada e individualizada de cada uno de los abastecimientos: características de agua bruta, posibilidad de mejora de la calidad del agua bruta, valoración de la necesidad o no de precloración en la planta y de recloraciones en depósitos o red y mejoras en el tiempo de retención en algunos depósitos.

Una vez ajustados estos puntos en cada zona de abastecimiento las líneas de actuación irán encaminadas a:

- la eliminación de precursores antes de que entren en contacto con el desinfectante
- la mejora del proceso de desinfección o
- una combinación de ambas

Se considera que las técnicas destinadas a la eliminación de los THM una vez formados son procesos que, por el momento, no se puede adoptar en los abastecimientos de la CAPV por considerarse costosos y complicados.

A. Eliminación de precursores antes de la desinfección

Para la eliminación o disminución de los precursores existen varias alternativas entre ellas la realización de una correcta coagulación efectuada antes de la preoxidación, la filtración con carbón activo granular, la filtración biológica seguida de ozono, la ultrafiltración y por último las resinas de intercambio iónico.

Los procesos que se considera más factibles en las plantas de tratamientos de la CAPV son dos:

- La mejora de la coagulación.- Se consigue utilizando los productos de coagulación habituales (cloruros de hierro y aluminio) a un pH bajo (6-7)³⁻⁵.
- El cambio del lugar donde se realiza la preoxidación.- Si la preoxidación deja de realizarse en cabecera y pasa a realizarse a la salida del decantador, la cantidad de precursores a reaccionar con el oxidante es mucho menor⁶.

Este cambio puede presentar el inconveniente de un crecimiento de algas en el decantador en verano. Las soluciones a este problema pasan por disponer los decantadores bajo cubierto (no siempre posible), dosificar en la cámara de mezcla (cabecera) pequeñas cantidades de dióxido de cloro o limitar el cambio del punto de preoxidación a los meses fríos (aún así las concentraciones medias anuales a las que la población está expuesta disminuirían y el consiguiente riesgo también)

B. Mejora del proceso de desinfección

Se puede conseguir disminuir los niveles de THM en el grifo ,fundamentalmente en las zonas en las que éstos tienen niveles muy altos (80-100µg/l), utilizando otro tipo de desinfectantes diferentes a los habituales (hipoclorito sódico y cloro gas).

La utilización de dióxido de cloro en la preoxidación en unos niveles que no supongan una generación excesiva de cloritos y cloratos (SPD regulados por la USEPA) supone una buena y factible opción para muchas zonas de abastecimiento. Esta alternativa está en estudio por parte del Ayuntamiento de Bilbao en su planta de Sollano. Igualmente el Consorcio Bilbao-Bizkaia introducirá un generador de dióxido de cloro para la preoxidación en su planta de Venta Alta.

CONCLUSIONES/ DISCUSION

- No se ha podido valorar la influencia del origen del agua en la formación de THMs ya que en la CAPV el agua bruta que se utiliza de forma mayoritaria es superficial. No obstante se han encontrado diferencias significativas en la características del agua bruta de las distintas zonas. La diferencia entre los valores medios de COT de Araba-Bizkaia y Gipuzkoa es de 2,63 mg/L (IC 95%: 2,18 - 3,09), $p < 0,001$.
- Los resultados de nuestro estudio coinciden con lo indicado en la bibliografía sobre la asociación entre el contenido en materia orgánica, medida como COT y la formación de THMs. Según nuestros resultados la recta de regresión estimada explicaría el 58% de la variación total de los valores de TTHMs.
- La utilización del sistema CETOLAR que, teóricamente genera dióxido de cloro, cloro y ozono, en la preoxidación parece contribuir a la disminución de contenido de THMs que se formarían cuando ésta se realiza con hipoclorito.
- Se han encontrado diferencias en las medias de concentración de TTHMs entre la salida de las ETAPs y la red de distribución (agregando los valores del resto de puntos de muestreo) en todas las zonas que abastecen a más de 25000 habitantes, aunque no son significativas en todos los casos.
- La temperatura también influye en la formación de THMs. Bizkaia y Gipuzkoa en verano presentan valores que en promedio son 5.19 $\mu\text{g/l}$ (IC 95%: 2.50 a 7.97) y 2.79 $\mu\text{g/l}$ (IC 95%: 1.80 a 3.78), más altos que los de invierno respectivamente. En Araba en verano presenta valores que en promedio son 11.41 $\mu\text{g/l}$ más bajos que los de invierno (IC 95%: -17.50 a -4.33). Hay que tener en cuenta que en la Red general de Vitoria en verano la desinfección se realiza con ozono.
- En las plantas pequeñas una buena, sencilla y económica alternativa a los tratamientos actuales para disminuir la presencia de THM en el grifo es el cambio del punto de desinfección de la cámara de mezcla a la salida de decantación. En verano para evitar algas se dosifica dióxido de cloro (en baja cantidad) en cabecera

TABLA 1.-RESUMEN DE LA ENCUESTA DE TRATAMIENTOS

ZONA/TERRITORIO	TTHMS µg/l ¹	Agua Bruta			TRATAMIENTOS			Recloracion es
		Origen ²	Color ² mg/l	COT ²	Preoxidación	Desinfección	Otros	
Venta Alta/ BIZKAIA	69.12	Superf	12.3	3.48	Cloro gas	Cloro gas		SI
Urritxe/BIZKAIA	33.92	Superf	8.0		Cloro gas	Cloro gas		
Sollano/BIZKAIA	69.00	Superf	17.0		Cloro gas+ MnO4	Cloro gas		17=1xD
S. Cristobal /BIZKAIA	18.66	Superf	1.3	3.09	Hipoclorito	CETOLAR		
Salinillas / Bizkaia	64.27	Superf	16.3	3.06	Hipoclorito	Hipoclorito		
Garaizar/BIZKAIA	20.42	Subt/ Sup	1.63	3.01	Hipoclorito	Hipoclorito		
Lekue/BIZKAIA	58.85	Superficia	10.2	3.30	Cloro gas	Cloro gas		
VA+Basatxu/BIZKAIA	62.68	Superficia	6.89	3.26	Cloro gas	Cloro gas		
Iparragirre/BIZKAIA	23.88	Superficia		3.55	Hipoclorito Cetolar hasta 2007	Cetolar		
Oleta/BIZKAIA	38.12	Superficia		3.06	Hipoclorito a partir de 2009 Cetolar hasta fin 2008	Cetolar		
Red Vitoria/ARABA G.	41.90	Superficia		3.03	Cloro (en verano se añade Ozono)	Cloro gas	Ozono y Carbón activo ³	13=1xD
Llodio/ARABA	70.03	Superficia	20.0		Cloro gas, en invierno después de decantación	Cloro gas Hasta 2006 CETOLAR		7 =1xD
Amurrio/ARABA	57.97	Superficia	14.0		Cloro	Cloro		NO
Em. Artzeniega/ARABA	85.79	Superficia	18.0		Cloro (Dioxido después de decantación) ⁴	Hipoclorito		4 =1xD
Kilimon/GIPUZKOA	7.87	Subt/ Sup		0.43		Cloro		
Barrendiola/GIPUZKOA	14.68	Superfi		1.36	Ozono	Cloro (antes y después de los filtros)		
Arriaran/GIPUZKOA	21.80	Superf		1.52	Ozono	Cloro (antes y después de los filtros)		
Urkullu/GIPUZKOA	22.49	Superfi	5.95	1.85	Ozono	Cloro (antes y después de los filtros)		
Ibaieder/GIPUZKOA	22.44	Superf	2.5	1.45	Ozono	Cloro (antes y después de los filtros)		
Elordi/GIPUZKOA	17.78	Superf	2.5		Ozono (puntualmente cloro)	Cloro gas		
Añarbe/GIPUZKOA	14.22	Superficia	0.1	0.75	Ozono	Cloro (antes y después los filtros)		NO

¹ Valor de la media en mg/L

² Se indica el origen mayoritario y habitual.

³ Se utilizan de forma ocasional

⁴ Instalación nueva, utilizan el dióxido a la entrada de filtros en lugar de en la cámara de mezcla.

Referencias

1. USEPA. Occurrence Assessment for the Final Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule. Washington,D.C: 2005. Report No.: EPA 815-R-05-011.-
2. Zhang H, Qu J, Liu H, Wei D. Characterization of dissolved organic matter fractions and its relationship with the disinfection by-product formation. J Environ Sci (China) 2009;21(1):54-61.
3. USEPA. Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual. Washington,D.C; 1999. Report No.: EPA 815-R-99-012.-
4. Uyak V, Toroz I. Enhanced coagulation of disinfection by-products precursors in Istanbul water supply. Environ Technol 2005 Mar;26(3):261-6.
5. Volk C, Bell K, Ibrahim E, Verges D, Amy G, LeChevallier M. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. Water Res 2000;34(12):3247-57.
6. González Quesada R, Juan Rodríguez C, Díaz García JM, González Quesada R. Experiencias para la disminución de la formación de trihalometanos en la ETAp Caramolo de Sevilla. Tecnología del agua [324], 28-40. 2010.

