

## Monitorização de trihalometanos e halocetonas em amostras de água

### Monitoring of trihalomethanes and haloketones in water samples

Sílvia S. José, Helena Rebelo

*silvia.jose@insa.min-saude.pt*

Departamento de Saúde Ambiental, Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, Lisboa, Portugal

#### \_Resumo

A água é um recurso essencial e indispensável a todas as formas de vida. No entanto para assegurar as condições de potabilidade e qualidade microbiológica é frequentemente necessário proceder à sua desinfeção. O desinfetante mais utilizado é o hipoclorito de sódio, embora possam também ser utilizados o cloro gasoso, o dióxido de cloro, o bromo, entre outros. A maioria dos desinfetantes pode reagir com a matéria orgânica, eventualmente presente na água, originando a formação de uma mistura complexa de produtos indesejáveis, potencialmente tóxicos, designados por subprodutos da desinfeção. Este trabalho teve como principal objetivo estudar, em amostras de água da rede pública de abastecimento e de tanques recreativos (piscina e jacúzis), a presença de alguns subprodutos da desinfeção: trihalometanos (clorofórmio, bromofórmio, bromodichlorometano, diclorobromometano) e halocetonas (1,1-dicloropropanona-2; 2-brpropanona e 1,1,1-tricloropropanona). Os trihalometanos (THMs) são compostos cuja monitorização está prevista nos normativos relativos à qualidade da água para consumo humano e nos quais estão estabelecidos valores limite. Os teores de halocetonas (HKs) não estão legislados, pelo que não são conhecidos valores limite. Os THMs e HKs foram determinados por cromatografia gasosa (GC) com detetor de captura eletrónica (ECD) após concentração por micro extração em fase sólida (SPME). Neste estudo exploratório não foram registados teores de THMs considerados de risco face aos referenciais existentes. No que se refere às HKs, dado que não existem valores guia definidos, permanece em aberto o nível de risco para as concentrações encontradas.

#### \_Abstract

Water is an essential and indispensable resource for all forms of life. However, to ensure potability conditions and microbiological quality, it is often necessary to disinfect them. The most used disinfectant is sodium hypochlorite, although gaseous chlorine, chlorine dioxide, bromine, among others, can also be used. Most disinfectants can react with organic matter, which may be present in the water, resulting in the formation of a complex mixture of undesirable, potentially toxic products, called disinfection by-products. The main objective of this work was to study, in samples of public water supply and recreational tanks (swimming pool and Jacuzis), the presence of some disinfection byproducts: trihalomethanes (chloroform, bromoform, bromodichloromethane, dichlorobromomethane) and haloketones (1, 1-dichloropropanone-2; 2-brpropanone and 1,1,1-trichloropropanone). Trihalomethanes (THM) are compounds whose monitoring is provided for in regulations relating to the quality of water for human consumption and in which limit values are established. Haloketone (HKs) contents are not legislated, so no limit values are known.

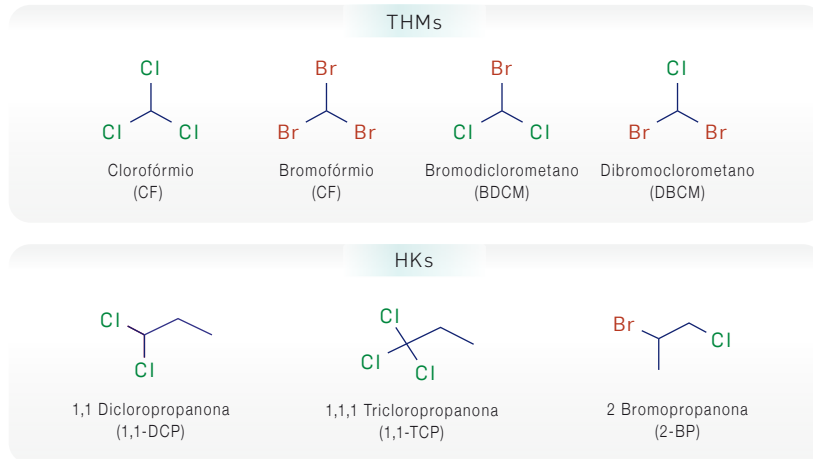
#### \_Introdução

A desinfeção é uma etapa importante no processo de tratamento da água de consumo humano ou de tanques recreativos, sendo o cloro o desinfetante mais utilizado. Este composto, na presença de matéria orgânica, origina reações de halogenação e oxidação resultando na formação de subprodutos de desinfeção. Os trihalometanos (THMs) <sup>(1)</sup> são os compostos mais representativos deste grupo de contaminantes, e incluem o clorofórmio (CF), o bromodichlorometano (BDCM), o dibromoclorometano (DBCM) e o bromofórmio (BF). Os THMs têm como imposição legal não exceder o valor paramétrico (VP) de 100 µgL<sup>-1</sup> numa água destinada ao consumo humano (Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto, alterado pelo Decreto-Lei nº 152/2017 de 7 de dezembro). Para águas de piscina existem valores-guia fixados igualmente em 100 µgL<sup>-1</sup> (Norma Portuguesa 4542:2017). No entanto, existem também outros subprodutos que se podem formar no decurso da desinfeção das águas como por exemplo as halocetonas (HKs) <sup>(2,3)</sup>. Deste grupo de contaminantes fazem parte a 1,1-dicloropropanona (1,1-DCP), a 1,1,1-tricloropropanona (1,1-TCP) e a 2-bromopropanona (2-BP). A presença HKs não está regulamentada.

Por se tratar de compostos, com evidências científicas que os relacionam a problemas graves de saúde, nomeadamente efeitos mutagénicos e carcinogénicos, a sua monitorização é de particular importância na prevenção de riscos para a saúde humana. Sendo contaminantes voláteis, a exposição a estes compostos pode ocorrer por ingestão, inalação ou contacto dérmico. Estudos epidemiológicos, relacionam a exposição humana e a presença de THMs com a incidência de problemas oncológicos (cancro do cólon, reto, bexiga, pulmão, problemas de desenvolvimento e alterações reprodutivas). Relativamente às HKs, existe pouca



Figura 1: Estruturas químicas dos compostos em estudo, trihalometanos (THMs) e halocetonas (HKs).



informação sobre os seus potenciais efeitos em humanos, mas as evidências de efeitos carcinogénicos e mutagénicos em ratinhos, pressupõe a possibilidade de efeitos adversos em humanos (4-6). Os THMs são classificados pela Agência de Investigação para o Cancro (IARC, na sigla em inglês) no grupo 2B (possivelmente carcinogénico para humanos) e 3 (não carcinogénico para humanos) (7,8).

Na figura 1 encontram-se representadas as estruturas químicas dos compostos estudados.

### \_Objetivo

Este trabalho teve como principal objetivo estudar, em amostras de água da rede pública de abastecimento e de tanques recreativos (piscina e jacúzis), a presença de alguns subprodutos da desinfecção: trihalometanos (clorofórmio, bromofórmio, bromodichlorometano, diclorobromometano) e halocetonas (1,1 dicloropropanona-2; 2-bropropanona e 1,1,1-tricloropropanona).

### \_Materiais e métodos

Este estudo considerou um total de 54 amostras de água, sendo 38 da rede pública de abastecimento e 16 de tanques recreativos (piscina e jacúzis).

Os THMs e HKs foram determinados por cromatografia gasosa (GC) com detetor de captura eletrónica (ECD) após concentração por micro extração em fase sólida (SPME).

Para os THMs foi utilizada na microextração uma fibra de Polidimetilsiloxano (PDMS) como fase estacionária e para as HKs uma fibra de Carboxen/Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS). O tipo de fibra a usar, é escolhida de acordo com a afinidade (polaridade) dos compostos que se pretende analisar. O detetor de captura eletrónica é específico para a determinação e quantificação de iões eletronegativos, como o cloro e bromo. A identificação dos compostos é baseada no tempo de retenção.

### \_Resultados

Os resultados obtidos estão representados no gráfico 1.

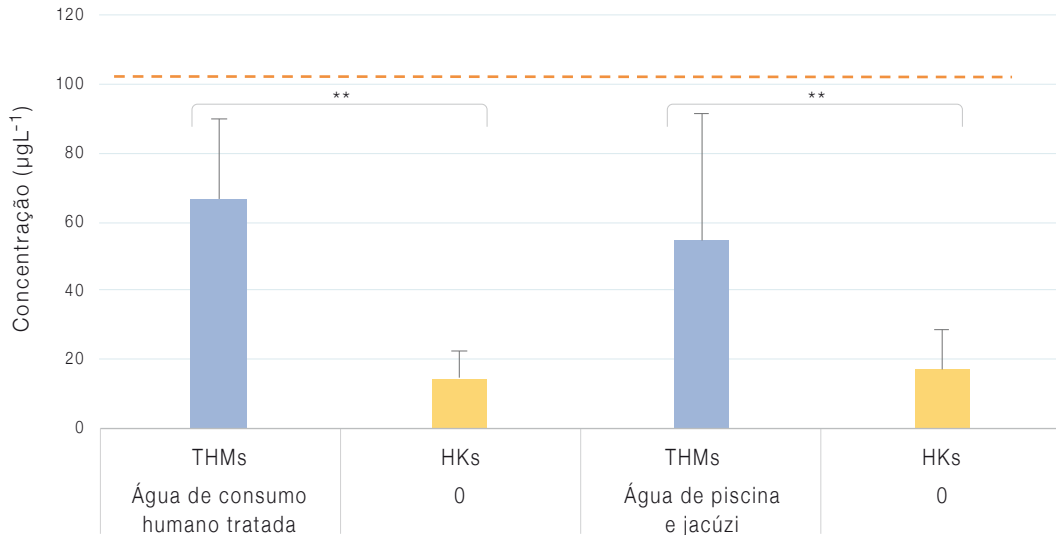
Como referido na literatura (9), as HKs apresentam valores de concentração mais baixos comparativamente aos THMs, observando-se, por aplicação do teste t, uma diferença significativa entre a concentração de THMs e de HKs formados em ambas as matrizes estudadas, com um nível de significância  $p = 0,01$  (\*\*).

Todas as amostras estudadas cumpriram o valor paramétrico de  $100 \mu\text{gL}^{-1}$  para THMs em água de consumo (média =  $66,4 \mu\text{gL}^{-1}$ ) e o valor guia de  $100 \mu\text{gL}^{-1}$  nas águas de tanques recreativos (média =  $54,6 \mu\text{gL}^{-1}$ ).

Analisando os resultados obtidos para cada composto individualmente (gráfico 2), verifica-se que o clorofórmio é a espécie mais abundante, sendo o composto que mais contribui para o teor de THMs totais.

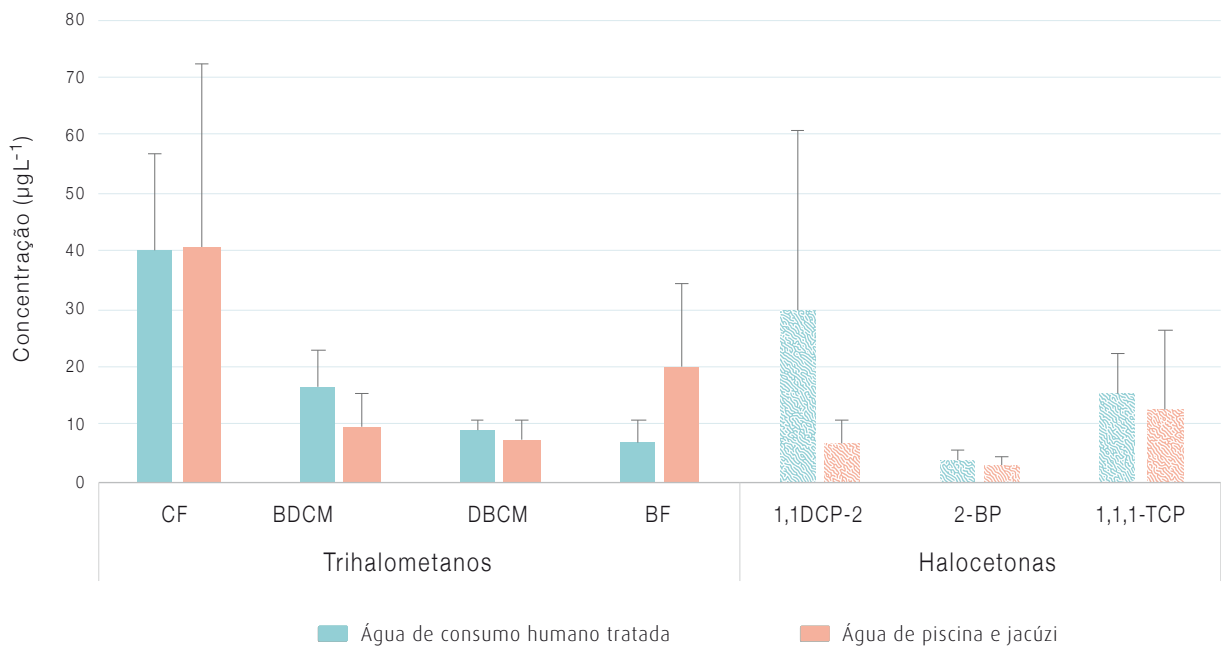


Gráfico 1: Concentração de trihalometanos (THMs) e halocetonas (HKs) (totais) em água de consumo humano tratada e água de piscina e jacúzi.



\*\* nível de significância  $p = 0,01$  (\*\*) para teste t.

Gráfico 2: Concentração dos compostos individuais dos trihalometanos (THMs) e halocetonas (HKs) em água de consumo humano tratada e água de piscina e jacúzi.



Os valores representam o valor médio para cada composto.

CF - clorofórmio; BDCM - bromodictlorometano; DBCM - dibromodictlorometano; BF - bromofórmio

1,1-DCP - 1,1-dictloropropanona; 2-BP - 2-bromopropanona; 1,1,1-TCP - 1,1,1-trictloropropanona.



artigos breves\_ n. 4

No caso das HKs, o valor médio encontrado nas águas de consumo humano analisadas foi de  $14,4 \mu\text{gL}^{-1}$  e nas águas de tanques recreativos foi de  $17,1 \mu\text{gL}^{-1}$ . As espécies identificadas maioritariamente foram a 1,1 DCP-2 e a 1,1,1-TCP, o que está também de acordo com a literatura (3,6).

A **tabela 1** apresenta os valores médios obtidos para os parâmetros: carbono orgânico total (COT), cloro residual livre, temperatura e pH nas amostras estudadas.

A formação de THMs é favorecida pelo aumento de COT, cloro residual livre, temperatura e pH, enquanto a formação de HKs é privilegiada por reações de cinética rápida, de modo a minimizar a decomposição, e pH inferior a 8.

De acordo com os dados bibliográficos, o composto 1,1 DCP-2 é de formação muito rápida durante o processo de desinfecção, no entanto, é uma espécie que, por ação do cloro livre, pode ser gradualmente oxidada a 1,1,1- TCP. Por outro lado, esta espécie pode ser gradualmente hidrolisada a clorofórmio, o que se traduz numa diminuição das HKs totais e num aumento de THMs totais.

**Tabela 1:** ↓ Valores médios obtidos para os parâmetros carbono orgânico total (COT), cloro livre residual, temperatura e pH nas amostras estudadas.

| Valores médios           |   |                  |                      |
|--------------------------|---|------------------|----------------------|
| COT (mgL <sup>-1</sup> ) | Cloro livre residual (mgL <sup>-1</sup> ) | Temperatura (°C) | pH (escala Sorensen) |
| 8,6                      | 1,3                                       | 26,7             | 7,5                  |

## Conclusões

Este estudo permitiu perceber que além do grupo mais expressivo de subprodutos de desinfecção, os THMs, se formam também outros compostos em menor concentração, mas que podem, eventualmente representar malefícios para a saúde humana, pelo que a sua presença não deve ser negligenciada apesar de não existir, de momento, nenhuma restrição normativa.

Neste estudo exploratório não foram registados teores de THMs considerados de risco face aos referenciais existentes. No que se refere às HKs, dado que não existem valo-

res guia definidos, permanece em aberto o nível de risco para as concentrações encontradas.

Dado que a formação de subprodutos da desinfecção depende, entre outros, dos teores de matéria orgânica e desinfetante residual (cloro e/ou bromo) e ainda da temperatura, é importante o controlo destes fatores durante o processo de desinfecção, quer em águas de consumo humano quer em águas de piscina/jacuzzi a fim prevenir eventuais fatores de risco para a saúde.

## Agradecimentos:

Os autores deste trabalho agradecem a colaboração da equipa de amostragem da Unidade de Água e Solos do Departamento de Saúde Ambiental do Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, Lisboa na recolha das amostras, fundamentais para a elaboração deste estudo.

## Referências bibliográficas:

- (1) Sá CS, Boaventura RA, Pereira IB. Analysis of trihalomethanes in water and air from indoor swimming pools using HS-SPME/GC/ECD. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 2011;46(4):355-63. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.542385>
- (2) Wang X, M I GL, Zhang X, et al. Haloacetic acids in swimming pool and spa water in the United States and China. *Front Environ Sci Eng.* 2014;8:820-24. <https://doi.org/10.1007/s11783-014-0712-7>
- (3) Nikolaou AD, Lekkas TD, Kostopoulou MN, et al. Investigation of the behaviour of halo ketones in water samples. *Chemosphere.* 2001 Aug;44(5):907-12. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(00\)00536-1](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(00)00536-1)
- (4) Xu X, Weisel CP. Inhalation exposure to haloacetic acids and halo ketones during showering. *Environ Sci Technol.* 2003 Feb 1;37(3):569-76. <https://doi.org/10.1021/es025747z>
- (5) Cortés C, Marcos R. Genotoxicity of disinfection byproducts and disinfected waters: a review of recent literature. *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen.* 2018 Jul;831:1-12. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2018.04.005>
- (6) Yang X, Shang C, Westerhoff P. Factors affecting formation of haloacetonitriles, halo ketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination. *Water Res.* 2007 Mar;41(6):1193-200. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.004>
- (7) Zhang L, Tang X, Rothman N, et al. Occupational exposure to formaldehyde, hematotoxicity, and leukemia-specific chromosome changes in cultured myeloid progenitor cells. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev.* 2010 Jan;19(1):80-8. <https://doi.org/10.1158/1055-9965.EPI-09-0762>
- (8) List of Classifications : Formaldehyde [Internet]. In: IARC Monographs on the Identifications of Carcinogenic Hazards to Humans : Agents Classified by the IARC Monographs, volumes 1–129. Disponível em: <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications>
- (9) Nikolaou AD, Golfopoulou SK, Lekkas TD, et al. Factores affecting the formation of organic by-products during water chlorination: a bench-scale study. *Water Air Soil Pollut.* 2004;159:357-71. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000049189.61762.61>
- (10) Guilherme S, Rodriguez MJ. Occurrence of regulated and non-regulated disinfection by-products in small drinking water systems. *Chemosphere.* 2014 Dec; 117:425-32. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.002>