

IMPORTANCIA DE LOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN EL AGUA POTABLE

Una preocupación creciente y tardía reflejada en la legislación

RESUMEN:

La preocupación por la calidad del agua potable y las exigencias de control de posibles especies tóxicas en la misma van incrementándose a medida que aumenta el conocimiento de los posibles efectos nocivos de las sustancias y las posibilidades de determinación y control de las mismas. En concreto, la preocupación por los contaminantes de carácter orgánico ha experimentado un alza muy importante en los últimos tiempos, hecho que se ve reflejado en las legislaciones de los países, que van incorporando parámetros indicadores de compuestos orgánicos a medida que promulgan nuevas leyes. En este trabajo se recopilan las recomendaciones de algunos organismos internacionales y países en cuanto a control de este tipo de compuestos y se analizan de forma más pormenorizada los cambios observados en la legislación española.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua de consumo ha sido un tema preocupante para la Humanidad desde tiempos inmemoriales. De hecho, el intento de atajar los frecuentes y graves episodios de enfermedades generadas a través de aguas de mala calidad fue el inicio del estudio de la contaminación. Por ello, en una primera etapa, los esfuerzos se centraron en controlar la calidad microbiana y las características organolépticas del agua; posteriormente, a medida que los conocimientos y las exigencias de la población fueron aumentando, el estudio de los fenómenos de contaminación se amplió a la determinación de la importancia de los compuestos químicos. En la actualidad, se considera suficiente controlar unos pocos parámetros de carácter microbiológico para asegurar la calidad del agua potable, mientras que los datos químicos que se establece necesario obtener son muchos más. Así, la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense, EPA (Environmental Protection Agency), indica actualmente estándares de calidad para un total de 87 especies, de las cuales sólo siete son referentes a microorganismos, y el resto son



Carmen Orozco Barrenetxea



Antonio Pérez Serrano



Mª Nieves González Delgado
Departamento de Química
Escuela Politécnica Superior
C/ Villadiego s/n 09006 Burgos
qporozco@ubu.es

características químicas y/o radiológicas.¹ Hasta hace relativamente pocos años, las especies químicas que se estudiaban eran en su mayoría de naturaleza inorgánica, era conocida la existencia de compuestos tóxicos tales como cianuros, arsénico, mercurio, plomo, ... y la capacidad de análisis de los laboratorios químicos era suficiente para detectarlos. Sin embargo, los compuestos orgánicos apenas eran considerados y sus limitaciones en la legislación eran muy pocas, reduciéndose a un número muy escaso de parámetros indicadores de la existencia de materia orgánica genérica y/o a unas pocas familias de compuestos, como por ejemplo, aceites y grasas, detergentes, fenoles, hidrocarburos, plaguicidas, etc.

Si el número de sustancias orgánicas conocidas es del orden de varios millones, mientras que el de inorgánicas se limita a poco más de un centenar de millares, cabría preguntarse por qué al hablar de contaminación no se consideraba un mayor número de compuestos orgánicos. ¿Podría ser porque pocos tienen carácter tóxico?. Lamentablemente, la respuesta no es ésta. Existen multitud de compuestos orgánicos altamente tóxicos, capaces de generar daños en los seres vivos en concentraciones extremadamente bajas. Quizá podríamos avanzar una primera explicación considerando el hecho de que en la mayoría de los compuestos inorgánicos puede ser suficiente con controlar alguno de los elementos constituyentes (metales pesados, por ejemplo), determinando únicamente su contenido total, muchas veces con independencia del estado químico en que se encuentra.

Por el contrario, en las sustancias de naturaleza orgánica se dan una serie de características y circunstancias que han podido influir en la tardanza en la toma en consideración de las mismas. Cabría destacar dificultades referentes a los siguientes aspectos.

- Toxicidad: En los compuestos orgánicos es preciso conocer la estructura para poder evaluarla y además, los efectos de ciertas sustancias orgánicas han tardado mucho tiempo en ser comprobados.

- **Presencia de ciertos contaminantes:** la existencia de algunos no era previsible, dado que no se vierten directamente al agua sino que se forman en la misma a consecuencia de los procesos de tratamiento a que es sometida.

- **Dificultades de detección y análisis individual:** los contaminantes orgánicos son muy numerosos, se presentan en general de forma conjunta con otros semejantes, y es frecuente que su concentración sea muy baja, por lo que las posibilidades de detección y análisis han ido unidas a la evolución de las técnicas analíticas.

Por estas causas, las leyes apenas los contemplaban y, como ocurre en muchos campos, lo que no está legalmente contemplado prácticamente se ignora.

2. LEGISLACIÓN INTERNACIONAL

Hagamos un breve análisis de cómo va incrementándose el conocimiento y la preocupación por la contaminación producida por los compuestos orgánicos, y hagámoslo enfocándolo desde el punto de vista de los parámetros referentes a los mismos contemplados en la legislación.

Aunque el análisis lo vamos a plantear tomando como referencia la legislación española, emanada de las correspondientes directivas europeas (R.D. 1138/1990 de 14 de Septiembre -transpone la Directiva 80/778/CE de 15 de Julio- y R.D. 140/2003 de 7 de Febrero -transpone la Directiva 98/83/CE de 3 de Noviembre-) puede ser ilustrativa una consideración inicial acerca de la evolución de exigencias en EEUU, país con una importante y larga trayectoria en materia legislativa ambiental.

En la **Figura 1** observamos el desarrollo de los contaminantes regulados para aguas potables propuesta por la EPA² que es uno de los principales organismos de referencia en materia ambiental. Como podemos apreciar, hasta 1986 el número de parámetros referentes a compuestos orgánicos era francamente bajo. En 1987 se produce un cierto incremento, pero es en el período comprendido entre 1990 y 1992 cuando se aumenta de forma considerable la reglamentación referente a los

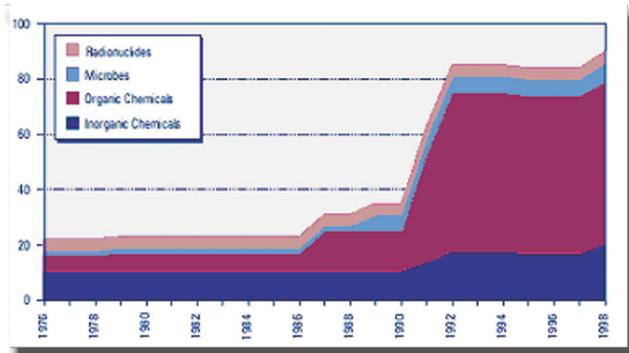


Figura 1: Evolución de los contaminantes regulados en aguas potables en EEUU

mismos, mientras que la normativa establecida para especies de naturaleza inorgánica experimenta sólo un ligero incremento en ningún caso comparable a la sufrida por los compuestos orgánicos.

El listado hecho público por la EPA en octubre del 2003, incluye una relación de más de cincuenta compuestos orgánicos que sería interesante medir en aguas de consumo, de los que dos se incluyen en la categoría de subproductos de desinfección, y el resto corresponden a pesticidas y otros productos orgánicos de síntesis. También se podrían incluir las posibles cloraminas orgánicas formadas, en el parámetro cloraminas totales.

Otro organismo internacional que sienta precedente en el establecimiento de estándares de calidad, es la Organización Mundial de la Salud (OMS) que refleja también una importante preocupación por los contaminantes orgánicos. En la **Tabla 1** hemos recogido las recomendaciones y limitaciones de la EPA y la OMS así como legislaciones de países de diversos ámbitos.^{1,3,4} Hemos seleccionado países de diferentes zonas geográficas y con distinto grado de desarrollo de su normativa medioambiental, con el fin de comparar cómo a medida que éste aumenta, lo hace también la preocupación por los contaminantes orgánicos.

Tomando como referencia las recomendaciones de la OMS en esta materia, con casi noventa compuestos orgánicos individuales a los que cita de una u otra forma, podemos resaltar las siguientes consideraciones:

- La EPA estadounidense y Costa Rica son los países que controlan un mayor número de sustancias orgánicas en el agua potable (más de cincuenta). Es de destacar la legislación costarricense, país en el que el medio ambiente se considera un "bien nacional", que ha incorporado a su legislación un número de compuestos orgánicos similar a la EPA, pero con unos límites, para la mayoría de los compuestos, análogos a los estipulados por la OMS. Numéricamente, les sigue Australia, con treinta parámetros controlados, aunque de ellos diecisiete correspondan a pesticidas.
- La preocupación generalizada por las familia de los trihalometanos (THMs), presente en todas las legislaciones, y la inclusión de numerosos plaguicidas, que en casi todos los países suponen la mitad o más de las sustancias controladas.
- El aumento en el grado de desarrollo ambiental, paralelo en la mayoría de los casos al grado de desarrollo humano, conlleva un mayor número de sustancias orgánicas a controlar, distintas a los pesticidas. Son los casos de la Unión Europea y Canadá. Por el contrario, Perú destaca en sentido inverso, pues de los once compuestos para los que establece límites, diez son plaguicidas y el undécimo los trihalometanos, por lo que no controla ningún otro tipo de sustancia orgánica individual.

Tabla 1: Límites de calidad de agua de consumo para compuestos orgánicos de Organismos Internacionales y determinados países. Todos los valores están dados en µg/l.

	OMS (1995)	EPA (2003)	UE (1998)	Canadá (1995)	Argentina (1994)	Costa Rica (1997)	Perú (1999)	Australia (1987)	Taiwan (1996)
COMPUESTOS ORGÁNICOS DIVERSOS									
Acido Etilendiaminotetracético (EDTA)	200 (P)	-	-	-	-	200	-	-	-
Ácido nitrilotriacético (NTA)	200	-	-	400	-	200	-	-	-
Adipato de di (2-etilhexilo)	80	400	-	-	-	80	-	-	-
Benceno	10	5	1	5	10	-	-	10	5
Benzo(a)pireno	0,7	0,2	0,01	0,01	0,01	0,7	-	0,01	-
Clorobenceno	300	100	-	-	3	300	-	-	-
Cloruro de vinilo	5	2	0,5	2	2	5	-	-	2
Dialquilos de estaño	NDS	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Diclorobenceno	1000	600	-	200	500	1000	-	-	-
1,3-Diclorobenceno	NDS	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-Diclorobenceno	300	75	-	50	400	300	-	-	-
1,1-Dicloroetano	NDS	5	-	-	0,3	-	-	-	-
1,2-Dicloroetano	30	5	3	5	10	30	-	10	5
1,1-Dicloroetano	30	7	-	-	-	30	-	0,3	7
cis-1,2-Dicloroetano ^a	50	70	-	-	-	50	-	-	-
trans-1,2-Dicloroetano ^a	-	100	-	-	-	-	-	-	-
Diclorometano	20	5	-	50	-	20	-	-	-
Dioxinas (2,3,7,8-TCDD)	-	0,00003	-	-	-	-	-	-	-
Estireno	20	100	-	-	-	20	-	-	-
Etilbenceno	300	700	-	24	-	300	-	-	-
Ftalato de di (2-etilhexilo)	8	6	-	-	-	8	-	-	-
Hexaclorobutadieno	0,6	-	-	-	-	0,5	-	-	-
Hexaclorociclopentadieno	-	50	-	-	-	-	-	-	-
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) Totales	-	-	0,10 ^b	-	-	-	-	-	-
Óxido de tributilestaño	2	-	-	-	-	2	-	3	-
Policlorobifenilos (PCBs)	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-
Tetracloroetano	40	5	10 ^c	-	-	40	-	10	-
Tetracloruro de carbono	2	5	-	5	3	2	-	3	5
Tolueno	700	1000	-	24	-	700	-	-	-
Triclorobencenos totales	20	70 ^d	-	-	-	20	-	-	-
1,1,1-Tricloroetano	2000 (P)	200	-	-	-	2000	-	-	200
1,1,2-Tricloroetano	-	5	-	-	-	-	-	-	-
Tricloroetano	70 (P)	5	10 ^c	-	-	70	-	30	5
Xilenos	500	10000	-	300	-	500	-	-	-
PRODUCTOS DE TRATAMIENTO									
Acrilamida	0,5	TT	0,1	-	-	0,5	-	-	-
Epíclorhidrina	0,4 (P)	TT	0,1	-	-	0,4	-	-	-

...

PLAGUICIDAS ORGÁNICOS

Plaguicidas Totales	-	-	0,5 ^e	-	-	-	-	-	-
Alacloro	20	2	-	-	-	20	-	-	-
Aldicarb	10	-	-	-	-	10	-	-	-
Aldrina	0,03	-	0,03	0,7	0,03	0,03	0,03	1	3
Atrazina	2	3	-	-	-	2	-	-	-
Bentazona	30	-	-	-	-	30	-	400	-
Carbofurano	5	40	-	90	-	5	-	30	-
Clordano	0,2	2	-	-	0,3	0,2	0,3	6	-
Clortolurón	30	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-D	30	70	-	-	100	30	50	100	100
Dalapon	-	200	-	-	-	-	-	-	-
2,4-DB	90	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dibromo-3-cloro propano (DBCP)	1	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Dibromuro de etileno	NDS	0,05	-	-	-	-	-	-	-
Dicloroprop	100	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dicloropropano	20 (P)	5	-	-	-	20	-	-	-
1,3-Dicloropropeno	20	-	-	-	-	20	-	-	-
DDT	2	-	-	-	1	2	1	3	1
Dieldrina	0,03	-	0,03	0,7	0,03	0,03	0,03	1	3
Dinoseb	-	7	-	-	-	-	-	-	-
Diquat	-	20	-	-	-	-	-	-	-
Endothall	-	100	-	-	-	-	-	-	-
Endrín	0,03	-	0,03	0,7	0,03	0,03	0,03	1	3
Atrazina	-	2	-	-	-	-	-	-	-
Fenoprop ó 2,4,5-TP (Silvex)	9	50	-	-	-	-	-	20	-
Glifosato	-	700	-	-	-	-	-	-	-
Heptacloro	0,03	0,4	0,03	-	0,1	0,03	0,03	3	1
Heptacloro epóxido	0,03	0,2	0,03	-	0,1	0,03	0,03	3	1
Hexaclorobenceno	1	1	-	-	0,01	-	0,01	-	-
Isoproturón	9	-	-	-	-	-	-	-	-
Lindano	2	0,2	-	4	3	2	2	100	4
MCPA	2	-	-	-	-	-	-	-	-
MCPB	NDS	-	-	-	-	-	-	-	-
Mecoprop	10	-	-	-	-	-	-	-	-
Metoxicloro	20	40	-	900	30	20	20	-	-
Metolacloro	10	-	-	50	-	10	-	800	-
Molinato	6	-	-	-	-	6	-	1	-
Oxamil (Vidato)	-	200	-	-	-	-	-	-	-
Pendimetalina	20	-	-	-	-	20	-	600	-

Pentaclorofenol	9 (P)	1	-	6	10	9	-	10	5
Permetrina	20	-	-	-	-	20	-	300	-
Picloram	-	500	-	-	-	-	-	-	-
Piridato	100	-	-	-	-	-	-	-	-
Propanil	20	-	-	-	-	-	-	-	-
Simazina	2	4	-	-	-	-	-	-	-
2,4,5-T	9	-	-	-	-	9	-	2	-
Toxafeno	-	3	-	-	-	-	-	-	-
Trifluralina	20	-	-	-	-	-	-	-	-
DESINFECTANTES Y SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN									
Ácidos haloacéticos totales	-	60	-	-	-	-	-	-	-
Ácido moncloroacético	NDS	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido dicloroacético	50 (P)	0 ^f	-	-	-	-	-	-	-
Ácido tricloroacético	100	300 ^f	-	-	-	-	-	-	-
Cloraminas Totales (como Cl ₂)	-	4000	-	-	-	4000	-	-	-
Dicloramina	NDS	-	-	-	-	-	-	-	-
Monocloramina	3000	-	-	-	-	-	-	-	-
Tricloramina	NDS	-	-	-	-	-	-	-	-
Cloroacetona	NDS	-	-	-	-	-	-	-	-
Clorofenoles	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Clorofenol	NDS	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Diclorofenol	NDS	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Triclorofenol	200	g	-	5	10	200	-	10	-
Cloropicrina	NDS	-	-	-	-	-	-	-	-
Cloruro de cianógeno	70	-	-	-	-	-	-	-	-
Formaldehído	900	-	-	-	-	900	-	-	-
Halocetonitrilos	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromocloroacetónitrilo	NDS	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibromoacetónitrilo	100 (P)	-	-	-	-	-	-	-	-
Dicloroacetónitrilo	90 (P)	-	-	-	-	-	-	-	-
Tricloroacetónitrilo	1 (P)	-	-	-	-	-	-	-	-
Tricloroacetaldehído (Hidrato de cloral)	10 (P)	300 ^f	-	-	-	-	-	-	-
Trihalometanos Totales	h	80	100	100	100	-	200	200	100
Bromoformo	100	0 ^f	-	-	-	100	-	100	-
Dibromoclorometano	100	60 ^f	-	-	-	100	-	100	-
Bromodiclorometano	60	0 ^f	-	-	-	-	-	-	-
Cloroformo	200	-	-	-	-	200	-	200	-

NDS: No hay datos suficientes para permitir la recomendación de un valor guía basado en criterios sanitarios.

P: Valores guía provisionales.

TT: Técnica de Tratamiento. La dosis y cantidad de monómero no debe superar los valores de: acrilamida 0,05% dosificada a

razón de 1 mg/l, epiclorhidrina 0,01% dosificada a razón de 20 mg/l.

a: La EPA distingue entre los isómeros cis y trans. El resto de los valores recogidos se refieren al 1,2-Dicloroetano sin distinción de isómeros.

b: Suma de concentraciones de Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(ghi)perileno e Indeno(1,2,3-cd)pireno.

c: Este valor corresponde a la suma de tetracloroetano y tricloroetano.

d: La EPA se refiere al 1,2,4-Triclorobenceno.

e: La UE sólo establece valores individuales para 4 pesticidas. Para el resto indica de forma genérica que ninguno podrá superar los 0,1 mg/l.

f: La EPA aporta valores MCLG (objetivo de nivel máximo de contaminante a conseguir).

g: La legislación española indica que debe medirse cuando los valores totales de trihalometanos están por encima de lo permitido.

h: La suma de las razones entre la concentración de cada uno y su respectivo valor guía no debe superar la unidad.

3. LEGISLACIÓN ESPAÑOLA

3.1 Legislación de 1990

En nuestro país, remontándonos al Real Decreto 1138/1990, que establecía la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de las aguas potables de consumo público, en vigor hasta el pasado año, vemos que sólo se hacía referencia a parámetros indicadores de materia orgánica global y a seis grupos de familias de compuestos orgánicos, no incluyéndose ningún compuesto individual como puede comprobarse en la **Tabla 2**.

Entre los primeros se incluían únicamente la **oxidabilidad al permanganato de potasio** en caliente y medio ácido, es decir era un indicador de materia orgánica total, bio y no biodegradable, para el que se establecía un nivel guía y una concentración máxima admisible (2 y 5 mg/l respectivamente); las **sustancias extraíbles al cloroformo (SEC)**, parámetro mediante el cual se trataba de tener una idea acerca del contenido en el agua de compuestos orgánicos en general, incluidos aquellos que tuvieran cierta polaridad, y para las que se fijaba un nivel guía (0,1 mg/l) pero no se recogía una concentración máxima admisible y, por último, se mencionaba el **carbono orgánico total (COT)** aunque no se incluía ningún valor de referencia para el mismo.

Entre las familias de compuestos orgánicos, esta ley recogía los **agentes tensoactivos de detergentes**, los **fenoles**, los **hidrocarburos aromáticos policíclicos**, los **hidrocarburos disueltos o emulsionados** (junto con los aceites minerales, por extracción con éter) y los **plaguicidas** o productos similares (incluía PCBs y PCTs) y, para los que establecía máximos admisibles de 200 µg/l, 0,5 µg/l, 0,2 µg/l, 10 µg/l y 0,5 µg/l (0,1 µg/l por plaguicida individualizado) respectivamente. También incluía el grupo de los **organoclorados que no fueran plaguicidas** para los que únicamente determinaba un nivel guía de 1 µg/l y una, podríamos llamar "declaración de intenciones", en la que indicaba que "*la concentración de haloformos se habrá de reducir en la medida de lo posible*". Quizá también podríamos considerar que, en cierta medida, se podía tener una medida del contenido en **nitrógeno orgánico** de proteínas y

otras sustancias, medido como diferencia entre el nitrógeno total (Kjeldahl) y el amoniacal, valores ambos incluidos en la normativa.

Si consideramos que la ley contemplaba un total de sesenta y cuatro parámetros a determinar, es evidente que la contaminación orgánica no era la que ocupaba un lugar prioritario en la misma, un máximo de nueve parámetros frente a más de veinte metales específicos, numerosos no metales y otros muchos parámetros indicadores de contaminación o presencia de materia inorgánica. Esta menor preocupación por la contaminación orgánica, reflejada en una legislación promulgada hace poco más de diez años y vigente hasta hace apenas uno, ha experimentado un giro importante pasando los compuestos orgánicos a estar cada vez más presentes en el primer plano de interés por los agentes contaminantes. Podríamos aducir varias causas para explicar este cambio de actitud, pero quizá entre las que más han contribuido debemos reseñar las siguientes:

- En primer lugar el progreso del conocimiento en todos los campos relacionados con el carácter tóxico de los compuestos orgánicos y las consecuencias derivadas del mismo. Así, se ha progresado en la determinación del carácter carcinogénico, mutagénico y/o teratogénico de multitud de compuestos orgánicos. Se han adquirido evidencias del tipo de acción de muchos compuestos individuales o de familias de uno u otro tipo y se ha progresado de forma apreciable en el establecimiento de umbrales de toxicidad de las diferentes especies. Aunque la tarea es ingente, dada la gran variedad de compuestos existentes, las recomendaciones que se hacen desde organismos como la OMS o la EPA van siendo aceptadas y encuentran su plasmación en las correspondientes exigencias legales.

- En segundo lugar, creemos que otro hecho que ha contribuido de manera importante al aumento de interés por los contaminantes orgánicos ha sido el establecimiento de las causas de su presencia en las aguas, no olvidemos que parte de las sustancias que se encuentran no proceden de vertidos directos o de aportes naturales, sino que se forman como consecuencia de algunas de las etapas del tratamiento de potabilización (oxidación, coagulación-floculación y desinfección) a que se someten las aguas naturales antes de suministrarlas a la población. Así, por ejemplo, los agentes empleados en los procesos de preoxidación y/o desinfección, especialmente el cloro y sus derivados (y las interacciones o diferencias de comportamiento que se presentan cuando se utiliza también ozono), son en este sentido determinantes en cuanto a la naturaleza y concentración de muchos de los organohalogenados que encontramos en las aguas potables.

- En tercer lugar debemos mencionar la generalización de prácticas propias de la sociedad en que vivimos, tales como el incremento de las fumigaciones agrícolas, actividades industriales que ocasionan vertidos aguas arriba de posibles captaciones, empleo de nuevos materiales fabricados a base de compuestos orgánicos,

etc. Estas prácticas han ocasionado un aumento preocupante de agentes tóxicos en el medio ambiente en general, y en el medio hídrico en particular, tales como pesticidas, disolventes, unidades monoméricas de diversos polímeros, etc.

- Por último, no podemos ignorar el avance de las técnicas analíticas cualitativas y cuantitativas, lo que ha permitido la detección de sustancias en concentraciones muy bajas, y ha determinado la inclusión de exigencias cada vez más severas para el control de los contaminantes orgánicos en el agua.

3.2 Legislación actual

Después de estas breves consideraciones acerca de las causas que han podido motivar el cambio de orientación en la legislación, analicemos brevemente el Real Decreto 140/2003 de 7 de Febrero (BOE de 21 de Febrero de 2003) que sustituyó al de 1990. El cambio de filosofía es indudable, los compuestos orgánicos empiezan a cobrar más importancia, y no sólo se establecen límites para parámetros indicadores de valores globales de materia orgánica y de familias de compuestos, sino que también se fijan, por primera vez, valores máximos de compuestos individuales. En la **Tabla 2** se recogen los valores referentes a contaminantes orgánicos comparando las legislaciones de nuestro país a las que hace referencia este trabajo.

A. Parámetros indicadores de materia orgánica

Veamos en primer lugar los parámetros indicadores de materia orgánica que establece la nueva ley.

- *Oxidabilidad al Permanganato y Carbono Orgánico Total (COT)*: establece para el primero un máximo de 5,0 mg O₂/l, es decir el mismo valor que indicaba la ley de 1990. No obstante, especifica que en poblaciones en las que se suministren más de 10.000 m³ al día debe determinarse el Carbono Orgánico Total. Vemos por tanto que esta nueva determinación analítica, indicadora de un contenido global de materia orgánica, va cobrando importancia, aunque debemos hacer notar que no establece un valor para el mismo, sólo se señala que no debe presentar valores anómalos.

- *Sustancias Extraíbles al Cloroformo*: ha desaparecido de la legislación este parámetro ya que es una medida cada vez más en desuso, tanto por las características de su determinación analítica, como por el hecho de no aportar demasiada información adicional.

B. Parámetros individuales de familias y compuestos orgánicos

En una primera observación nos encontramos con la desaparición de algunas familias de compuestos orgánicos, en línea con la tendencia que se percibe en las limitaciones que establecen la EPA y la OMS. En

Tabla 2: Comparación de parámetros referentes a compuestos orgánicos en la legislación española de 1990 y de 2003

Materia Orgánica Global			Familias de compuestos				Sustancias Individuales	
Parámetro	R.D. 1138/1990 Guía Máxima	R.D.140/2003 Valor	Parámetro	R.D. 1138/1990 Guía Máxima	R.D.140/2003 Valor	Parámetro	R.D.140/2003 Valor	
Oxidabilidad (KMnO ₄)	2 mg O ₂ /l	5 mg O ₂ /l	Agentes Tensoactivos	-	200 µg lauril sulfato /l	No aparece	Acrilamida Cloruro de vinilo Epiclorhidrina	0,10 µg /l 0,50 µg /l 0,10 µg /l
Sustancias extraíbles al cloroformo	0,1 mg residuo seco/l	-	Fenoles	-	0,5 µg C ₆ H ₅ OH /l	No aparece ^a	Benceno	1 µg /l
Carbono Orgánico Total	Sólo lo menciona, no indica nada	Sin cambios anómalos	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	-	0,2 µg /l	0,1 µg /l	Benzo(a)pireno	0,010 µg /l
			Hidrocarburos disueltos o emulsionados	10 µg/l	-	No aparece	1,2-Dicloroetano	3,0 µg /l
			Organoclorados no plaguicidas	1 µg/l	-	-	Microcistina	1,0 µg /l
			Plaguicidas	-	Total 0,5 µg /l Individual 0,1 mg/l (incluye PCB y PCT)	Total 0,5 µg /l Individual 0,1 µg /l	Aldrín Dieldrín Heptacloro Heptacloroepóxido	0,03 µg /l 0,03 µg /l 0,03 µg /l 0,03 µg /l
			Trihalometanos (citados en organoclorados no plaguicidas)	Reducir lo posible		Total 100 µg/l (150 µg/l hasta 31/12/08)	Tricloroetano + Tetracloroetano	10 µg /l

a: se establece la determinación del 2,4,6-triclorofenol cuando el valor de los THMs esté por encima del límite.

concreto, no se incluyen los agentes tensoactivos, los fenoles y los hidrocarburos emulsionados o disueltos, aunque una presencia inusual de los mismos incidiría en parámetros indicadores de materia orgánica global, características organolépticas y turbidez. El grupo de organoclorados no plaguicidas tampoco se contempla, a la vez que sí aparecen cuatro hidrocarburos alifáticos individualizados de amplio uso industrial y con potencial carácter carcinogénico, y los trihalometanos.

En cuanto a sustancias individuales, observemos qué establece la nueva legislación. En primer lugar, si nos fijamos en los compuestos que se han recogido, llegamos a la conclusión de que la selección se ha hecho considerando que su presencia en agua sea relativamente frecuente por alguna de estas causas:

1. Porque se formen por reacción entre la materia orgánica presente en las aguas y los agentes desinfectantes y/o oxidantes empleados en la potabilización; son los llamados Subproductos de Desinfección (DBPs).
2. Porque es fácil que estén presentes en las aguas destinadas a ser potables a causa de:
 - o Derivar de actividades antropogénicas frecuentes como fumigaciones agrícolas o determinadas prácticas industriales.
 - o Ser constituyentes de los materiales con que se construyen o se tratan las infraestructuras que están en contacto con el agua.
 - o Generarse debido a la abundancia de ciertas sustancias presentes con mucha frecuencia en las aguas.
3. Porque se incorporen al agua durante el proceso de potabilización como agentes necesarios en el mismo, o como impurezas frecuentes de estos agentes.

Veamos cuáles de las especies legisladas pueden incluirse en cada uno de estos grupos.

B.1 Subproductos de desinfección:

Los posibles compuestos que pueden originarse en las plantas potabilizadoras durante la etapa de desinfección son muy variados. Su naturaleza y concentración dependen de varios factores entre los que cabría citar:

- La naturaleza y concentración de los compuestos orgánicos presentes en el agua de partida.
- El tipo de agente desinfectante empleado, lo habitual es utilizar cloro o alguno de sus derivados, pero el comportamiento no es igual para todos ellos. Así, por ejemplo, el dióxido de cloro y las cloraminas generan menos subproductos halogenados que el cloro y sus derivados ácido hipocloroso e hipocloritos.
- Las etapas de que consta el proceso de potabilización, especialmente la existencia o no de procesos de oxidación en diferentes puntos del proceso.

A pesar de la discusión que puede suscitarse en cuanto a los subproductos resultantes en función de las variables mencionadas, en la **Figura 2** se recogen la na-

turalidad y porcentajes de los que con mayor frecuencia se originan en la desinfección con cloro y otras formas de cloro activo (HClO , ClO^-).

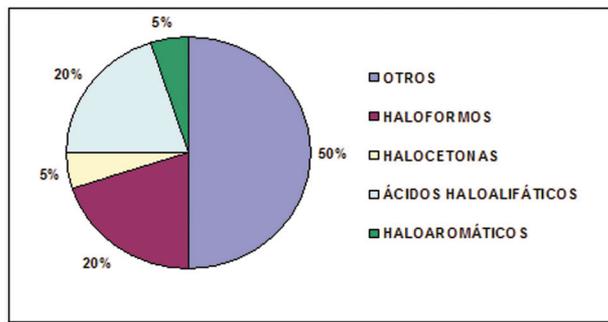


Figura 2: Porcentajes de subproductos organohalogenados en la desinfección con cloro.

Aunque la variedad de posibilidades es muy alta, es evidente que los **haloformos** y los **ácidos haloalifáticos** (especialmente **haloacéticos**) constituyen dos de los grupos más importantes, ya recogidos en los estándares primarios propuestos por la EPA y la OMS (ver **Tabla 1**). Su formación se explica por el hecho de que unos de los constituyentes más importantes de la materia orgánica natural presente en el agua son los ácidos fúlvicos y húmicos. Ambos tipos de sustancias contienen estructuras fenólicas, cuya reacción con el cloro (desinfectante mayoritariamente empleado) puede conducir a este tipo de compuestos a través de un mecanismo⁵ como el indicado en la **Figura 3**.

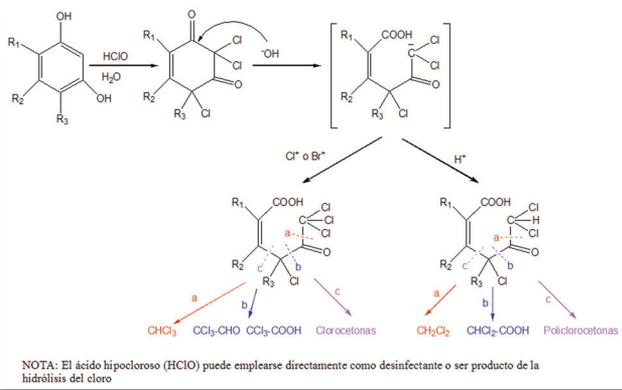


Figura 3: Mecanismo de formación de subproductos de desinfección con cloro.

La presencia de bromo en las aguas en forma de ión bromuro, con la consiguiente posibilidad de oxidación y formación del par HBrO/BrO^- , explicaría la incorporación de este elemento y la subsiguiente formación de derivados bromados.⁶

Los **trihalometanos** (haloformos) son precisamente unos de los agentes que recoge la nueva legislación europea. Hasta el año 2003 su concentración en el agua no estaba limitada, pero a partir de esta fecha la legislación ha impuesto unos máximos para varios de los compuestos englobados en este grupo. Así, se refiere expresamente a Cl_3CH , BrCl_2CH , Br_2ClCH y

Br_3CH , e indica que su valor global no podrá exceder de $100 \mu\text{g/l}$ a partir del 1 de Enero del año 2009, mientras que hasta entonces se admite una concentración máxima de $150 \mu\text{g/l}$.

Como se ha señalado, estos compuestos se forman en el agua cuando se utiliza cloro o alguno de sus derivados (hipoclorito o ácido hipocloroso), y el mecanismo de ruptura del anillo fenólico es uno de los más aceptados para explicar su aparición, por ello la ley considera este hecho y recoge expresamente que en los casos en que el valor de trihalometanos en agua exceda al máximo paramétrico establecido deberá determinarse en el agua el **2,4,6-triclorofenol** y otros **subproductos de desinfección** (sin indicar expresamente cuáles). Es lógico esperar que se refiera a ácidos haloacéticos, haloacetnitrilos, halocetonas, tricloroacetaldehído (en forma de hidrato de cloral en el agua), cloruro de cianógeno, cloropicrina, MX (3-cloro-4-diclorometil-5-hidroxi-2-(5H)-furanona), etc., no contemplados en nuestra legislación aunque la EPA y la OMS sí recogen algunos (ver **Tabla 1**). Así, por ejemplo, la EPA establece un máximo de $0,060 \text{ mg/l}$ para los ácidos haloacéticos.

Como ejemplo, en la **Figura 4** se recoge un mecanismo de acción del cloro sobre el fenol y la consiguiente evolución del proceso,⁷ que explica la formación de algunos de los compuestos citados.

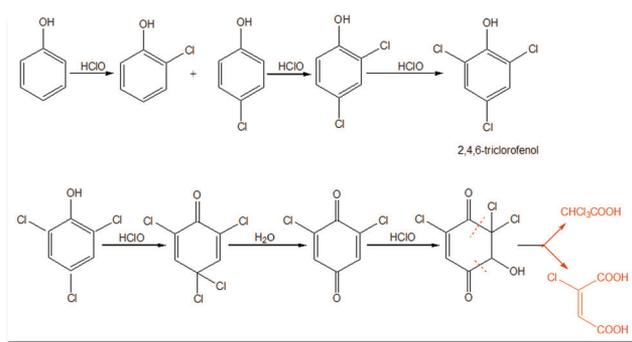


Figura 4: Mecanismo de formación del 2,4,6-triclorofenol y ácidos organoclorados

Como indicábamos anteriormente, también la naturaleza del derivado clorado empleado incide en el tipo de subproductos de desinfección resultantes. La ley reconoce este hecho, por lo que introduce una aclaración indicando que se medirán trihalometanos cuando se emplee cloro o sus derivados de cloro activo en el proceso de desinfección, pero que en el caso de que se utilice dióxido de cloro no serán éstos los compuestos a medir. Los subproductos de desinfección generados por este agente desinfectante son, fundamentalmente, quinonas, ácidos y aldehídos, no haloformos,⁸ así como cloratos y **cloritos**, por ello, la ley española estipula la medida de cloritos a la salida de la estación potabilizadora cuando se ha recurrido a la desinfección con dióxido de cloro.

También la legislación española contempla la posibili-

dad de uso de cloraminas como agentes desinfectantes. Estos agentes ocasionan una producción de subproductos organoclorados mucho menor, THMs en concreto, aunque experimentan procesos de descomposición y oxidación a especies como hidroxilamina, óxidos de nitrógeno o iones nitrito y nitrato,⁹ junto con la producción de algunos organoclorados, incluidas presumiblemente cloraminas orgánicas. La ley establece el control de **nitritos** cuando se haya recurrido al empleo de cloraminas como método de desinfección.

En el caso de empleo de ozono, se estipula la determinación de bromato, uno de los subproductos de la ozonización más importantes en aguas con bromo, por el riesgo de incremento de cáncer, asociado al mismo.^{10,11} También se pueden producir subproductos orgánicos como aldehídos, ácidos, epóxidos, nitrosaminas, etc., que es necesario controlar pero, lógicamente, no organoclorados (no se discute aquí la combinación ozono-cloro).

B.2. Sustancias presentes a causa de otras actividades antropogénicas:

En este grupo podemos distinguir entre los plaguicidas, incorporados en su mayor parte a causa de las fumigaciones agrícolas, y otro tipo de compuestos de procedencia diversa tal como actividades industriales, migración de unidades de monómero existentes en los polímeros empleados para construir infraestructuras hidráulicas, o evolución de contaminantes existentes en el agua. Las especies legisladas son:

a) Plaguicidas: son compuestos de naturaleza orgánica muy variada, siendo importantes las familias de hidrocarburos clorados, clorofenoxiácidos, organofosforados y carbamatos. Desde el punto de vista de problemas ambientales, los que preocupan especialmente son los clorados, ya que muchos de ellos forman parte del grupo que se conoce como Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs), caracterizados por ser persistentes, tóxicos, bioacumulables y tener un importante potencial de transporte a larga distancia. La ley actual confirma como máximos admisibles de plaguicidas los valores que la ley anterior establecía como provisionales, es decir, un máximo de $0,5 \mu\text{g/l}$ para el **total de plaguicidas** y de $0,1 \mu\text{g/l}$ para plaguicidas individuales. Sin embargo, ahora se detallan expresamente algunos compuestos: **Aldrín, Dieldrín y Heptacloro**, cuyos niveles se rebajan a $0,03 \mu\text{g/l}$. Estas tres sustancias han sido, y son, utilizados con frecuencia, y respecto a ellas debemos hacer notar que el Convenio de Estocolmo sobre COPs,¹² firmado en el 2001, en el que se recogían doce sustancias, conocidas como "docena sucia" los incluía y preveía la eliminación de su producción y uso. Parece que la ley ha tenido en consideración esta naturaleza especialmente perjudicial de los plaguicidas indicados por lo que los ha regulado de forma específica.

También se limita el **Heptacloro epóxido**, compuesto proveniente de la descomposición del heptacloro y con

efectos tóxicos semejantes, y para el que se establece así mismo un límite de 0,030 µg/l.

b) Sustancias provenientes de otras actividades industriales: dado que las aguas de partida destinadas a procesos de potabilización pueden haber experimentado vertidos en algún punto de su recorrido, la ley ha considerado algunas sustancias, cuyo uso es frecuente en la industria, para prevenir posibles contaminaciones. Así, en este grupo podemos mencionar los límites establecidos para el **benceno**, **1,2-dicloroetano** y el conjunto formado por **tetracloroetano** y **tricloroetano**. El benceno puede incorporarse al agua por percolado de tanques de almacenamiento de combustible y también proveniente de vertederos de residuos. Además de ser un compuesto carcinógeno, es capaz de producir anemia y trombocitopenia, por lo que su concentración se ha limitado a un máximo de 1 µg/l.

Para el 1,2-dicloroetano, el límite establecido es algo más alto que para el benceno, 3,0 µg/l, y se ha considerado oportuna su inclusión debido, una vez más, a su alto potencial carcinógeno y a su, relativamente frecuente, incorporación al agua a causa de su uso en la industria química.

El tetracloroetano y tricloroetano se han legislado conjuntamente, estableciéndose un límite conjunto de 10 µg/l, aplicable a partir del 1 de enero del 2004. Estos compuestos pueden encontrarse a causa del profuso empleo de los mismos en actividades de limpieza en seco (el tetracloroetano) y de desengrase de metales (el tricloroetano). Ambos son potencialmente peligrosos para la salud dado su carácter carcinógeno y su potencial de generación de problemas hepáticos.

c) Sustancias procedentes de materiales en contacto con el agua: debemos destacar la incorporación del límite de 0,50 µg/l establecido para el **cloruro de vinilo**. Este compuesto, de agudo carácter carcinógeno, se incorpora con frecuencia al agua como consecuencia de la posible migración del mismo desde los materiales de PVC empleados en la construcción de infraestructuras que están en contacto con el agua, fundamentalmente de tuberías.

También en este grupo podemos incluir el parámetro referente a la familia de los **Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)**, presentes en materiales utilizados en el revestimiento de tanques de almacenamiento de agua y líneas de distribución. Para ellos, sí se observan diferencias respecto a la legislación de 1990. El valor máximo admisible se reduce a la mitad, pasando de 0,2 µg/l permitidos entonces a 0,1 µg/l establecidos actualmente. También cambian las sustancias de referencia, la ley del 1990 establecía seis HAPs, mientras que la actual se refiere únicamente a cuatro: el Benzo(b)fluoranteno, el Benzo(ghi)perileno, el Benzo(k)fluoranteno y el Indeno(1,2,-cd)pireno; se elimina el Fluoranteno, y el **Benzo(a)pireno**, que en la ley del 90 se indicaba como referencia de HAPs, mientras que en la legislación actual se recoge como parámetro individualizado, dada su extremada peligrosidad, admitiéndose para el mismo un máximo de concentración de 0,010 µg/l.

d) Especies formadas por la abundancia de ciertos contaminantes frecuentes en las aguas: en realidad en este grupo sólo podemos incluir la **microcistina**, que es otro

de los parámetros individuales incluidos actualmente en las normas de calidad. Es una toxina producida por un alga del género *microcystis*, pertenecientes al grupo de las cianobacterias, comúnmente conocidas como algas verde-azuladas y que se desarrollan rápidamente, fundamentalmente en aguas eutróficas en los meses cálidos. Las microcistinas son hepatotoxinas cuya estructura química es la de heptapéptidos cíclicos de masa molecular alrededor de mil unidades de masa atómica.¹³ La determinación de este parámetro se realiza cuando la presencia de bionutrientes es elevada y existe una sospecha de eutrofización en el agua de captación. La ley indica que su concentración debe permanecer por debajo de 1 µg/l.

B.3. Sustancias incorporadas al agua durante el proceso de potabilización:

En este apartado debemos mencionar los límites establecidos para la **acrilamida** y **epiclorhidrina**, para los que se admite un máximo de 0,1 µg/l.

La acrilamida y la epiclorhidrina se incorporan al agua porque forman parte, como monómeros, de los compuestos utilizados habitualmente como floculantes en el proceso de potabilización. Ambos compuestos incrementan el potencial carcinógeno del agua, además de producir trastornos en otros sistemas como el nervioso (acrilamida) y estomacal (epiclorhidrina).¹ La legislación señala además la obligación de las empresas que comercializan estos productos de aportar documentación sobre la migración máxima de monómeros al contacto con el agua.

4. CONCLUSIONES

Para finalizar podríamos establecer una serie de conclusiones generales que resumiríamos de la siguiente forma:

1. El nivel de concienciación y la toma de medidas acerca de la contaminación orgánica se ha incrementado, y continuará incrementándose de forma muy acusada. La evidencia de la toxicidad de numerosos compuestos orgánicos que forman parte de nuestra vida es cada día más evidente. Los estudios toxicológicos, los progresos en el conocimiento de la actividad de las sustancias orgánicas, sus metabolitos, y los nuevos compuestos formados en determinadas actividades antropogénicas, evidencian no sólo la no inocuidad de muchas de las sustancias sino su importante contribución a la generación de efectos adversos sobre la salud. Todo ello va a conllevar a un mayor control de la contaminación orgánica y a una toma de medidas conducente a atajar sus efectos adversos. La legislación actual ha supuesto un avance importante respecto a la ley en vigor hasta el año 2003, sin embargo aun faltan muchos compuestos por incorporar a la misma. De hecho, por ejemplo de los más de cincuenta compuestos orgánicos para los que la EPA establece estándares para el Reglamento Nacional Primario de Agua Potable, apenas once están contemplados como compuestos individuales. No ocurre esto

con las sustancias o compuestos inorgánicos, ya que incluso la ley de 1990 recogía todos los establecidos por la agencia norteamericana.

2. Para todos los compuestos orgánicos incluidos en la actual legislación, la EPA establece como valor MCLG (Objetivo del Nivel Máximo del Contaminante a conseguir), identificado con el nivel de un contaminante en el agua potable por debajo del cual no se conocen o no se esperan riesgos para la salud, un valor de 0 µg/l, cosa que no ocurre con otras especies orgánicas. Esto indica que se han recogido parte de los agentes considerados de mayor peligrosidad. Cabe reseñar únicamente la excepción que representa uno de los trihalometanos, el dibromoclorometano, para el que se establece un MCLG de 60 µg/l.

3. En la legislación se observa una tendencia a la eliminación de parámetros indicadores de familias de compuestos orgánicos y una progresiva sustitución por sustancias orgánicas individualizadas. Así, y con respecto a la legislación de 1990, se han eliminado los agentes tensoactivos de detergentes, los fenoles, los hidrocarburos disueltos o emulsionados y organoclorados no plaguicidas, y se han incluido hasta trece nuevos compuestos individualizados para los que se han establecido límites concretos.

4. Con respecto a los parámetros indicadores de mate-

ria orgánica total, se mantiene únicamente la oxidabilidad al permanganato para poblaciones con un suministro inferior a 10.000 m³, y hace su aparición la determinación de carbono orgánico total en abastecimiento superiores. Nos atrevemos a afirmar que este parámetro va a ser una medida al alza como indicador de materia orgánica, dado que la generalización de los medidores de COT, y la facilidad y reproducibilidad de la medida frente a otros parámetros, por ejemplo frente a Demanda Biológica de Oxígeno, Sustancias Extraíbles al Cloroformo, e incluso la propia Demanda Química de Oxígeno, va a impulsar el empleo del mismo.

5. El reconocimiento de la importancia de los subproductos de desinfección clorados y otros COPs en cuanto a los riesgos sanitarios que implican, reflejada en recomendaciones de organismos como la OMS y la EPA, e incluso en la propia legislación europea, llevará a un control estricto de la generación y presencia de este tipo de compuestos individuales en el agua. Es también probable que puedan establecerse futuras limitaciones de algunos de los parámetros globales de organohalogenados, tales como organohalogenados totales, TOX (AOX, organohalogenados adsorbibles) y los distintos tipos de fracciones, purgables (POX), y extraíbles (EOX).

REFERENCIAS

1. U.S. Environmental Protection Agency, *Water on Tap: What You Need To Know*, en línea Octubre 2003, [Consulta, Junio 2004]. Apéndice A: National Primary Drinking Water Standards as of 10/03. Disponible <http://www.epa.gov/safewater/wot/index.html>.
2. U.S. Environmental Protection Agency, *Drinking Water: Past, Present and Future*, en línea Febrero 2000, [Consulta, Junio 2004]. Disponible <http://www.epa.gov/safewater/consumer/dwppf.pdf>.
3. Organización Mundial de la Salud, *Normas internacionales para la calidad del AGUA POTABLE*, en línea Mayo 2004, [Consulta, Junio 2004]. Disponible <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsacg/e/normas.html>.
4. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, *Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano*, p 330/32-330/54.
5. Rook J.J., Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters, *J. Environmental Science and Technology*, 1977, vol.11 (5), 478-482.
6. Beltrán F.J., González M. Y García-Araya J.F., Formación de THMs en la cloración de sustancias húmicas. Efectos del ozono y del dióxido de cloro, *Ingeniería Química*, 1991, enero, p. 217-223.
7. Onodera, S., Yamada, K., Yamagi, Y. y Ishikura, S.,

Chemical changes of organic compounds in chlorinated water IX. Formation of polychlorinated phenoxyphenols during the reaction of phenol with hypochlorite in dilute aqueous solution. *J. Chromatograph.*, 1984, vol. 288, p. 91-100.

8. Ciurana, C. y Om, J., Dióxido de cloro y su efecto en la formación de trihalometanos, *Tecnología del Agua*, 2000, 201, p. 74-81.

9. Matia i Ribot LL., Subproductos generados en la desinfección de aguas potables, *Tecnología del Agua*, 1997, 170, p. 18-28.

10. Larson, R.A., Weber, E.J., Reactions with disinfectants, *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*, Lewis Publishers, 1994, p.313-331.

11. Langlais, B., Recklow, D.A., Brink, D.R., Fundamental Aspects, *Ozone in Water Treatment. Application and Engineering*, Lewis Publishers, 1991, p.27-28.

12. *Stockholm Convention on Persistent organic pollutants (POPs). Convenio de Estocolmo*, Mayo 2001, [Consulta, Junio 2004]. Disponible <http://www.pops.int/>.

13. Moreno, I.M., Pichardo, S. y Cameán, A.M., Problemática y situación actual de la determinación de toxinas de cianobacterias: microcistinas, *Tecnología del agua*, 2003, 241, p.72-78.