

Trihalometans en aigües i aliments

Josep Calderón

Laboratori Municipal de Barcelona

Des del començament del segle vint s'utilitza el clor per eliminar de l'aigua els microbis responsables del tifus, del còlera i d'altres malalties produïdes en ingerir aigua de mala qualitat. Als anys setanta es va descobrir que a causa de la cloració de l'aigua es generaven uns subproductes perjudicials per a la salut

humana, el més abundant dels quals és el cloroform.

En aquest article es mostren les diverses tècniques existents per efectuar aquesta anàlisi, centrant-nos en el *purge and trap* com a tècnica d'extracció i concentració, i anàlisi posterior per GC-MS.

Introducció

Els trihalometans (THMs) són els subproductes més abundants de la cloració de l'aigua, tot i que també se'n formen d'altres com són els àcids haloacètics, halocetones, fenols clorats, cloropirrina, etc., tots els quals es troben a la llista de contaminants prioritaris de l'Environmental Protection Agency (EPA). Del grup dels trihalometans, només es consideren els quatre més importants: el cloroform (CHCl_3), el bromodiclorometà (CHBrCl_2), el dibromoclorometà (CHBr_2Cl) i el bromoform (CHBr_3), ja que els altres són quasi inexistent en les aigües clorades de consum públic.

Els trihalometans són perjudicials per a la salut, per això la indústria alimentària ha implantat protocols a les seves plantes per reduir les quantitats de THMs en els seus productes

A més de la seva rellevància com a compostos químics indesitjables en una aigua, a causa de la seva incidència toxicològica, és clar que aquests compostos poden servir com a indicadors químics d'una aigua clorada; és a dir, un contingut elevat d'aquests compostos ens podrà alertar sobre la probable existència d'altres compostos organoclorats, que poden ser més tòxics que els

mateixos THMs. Aquesta idea d'indicadors químics és similar a l'adoptada respecte als coliformes totals i fecals per assegurar la correcta desinfecció i esterilització d'una aigua potable: un menor recompte coliforme acostuma en general a estar indefectiblement lligat a un menor contingut de bacteris fecals (i, per tant, a una més baixa patogenicitat) d'una aigua no tractada.

En molts processos alimentaris que poden tenir lloc a la indústria cervesera, conservera, embotelladora, etc. s'utilitza aigua del subministrament públic per preparar els productes. A més, per a alguns productes, com per exemple les begudes no alcohòliques, l'aigua obtinguda del subministrament públic es pot tornar a clorar per proporcionar una desinfecció addicional i treure així components indesitjables de gust i d'olor.

La indústria alimentària és conscient de la formació d'aquests subproductes de la desinfecció i alguns productors, com és el cas de manufacturadors de begudes no alcohòliques, han implantat protocols a les seves plantes per reduir les quantitats de THMs en els seus productes. Tot i això, i atesa la gran quantitat que es consumeix de begudes no alcohòliques, cerveses i alguns aliments, la Food and Drug Administration (FDA) ha fet alguns estudis (McNeal *et al.*, 1995) sobre aquest tema.

Tècniques analítiques

Diversos mètodes han estat utilitzats per a la determinació de trihalometans i altres compostos orgànics volàtils (VOC), tant en aliments com en

aigües, incloent el *headspace* amb posterior anàlisi per cromatografia de gasos amb detector de captura d'electrons (ECD), l'extracció líquid-líquid (normalment amb pentà) i anàlisi per cromatografia de gasos, etc. Les tècniques es resumeixen a la figura 1.

Existeixen molts mètodes de l'EPA per a la determinació de THMs en aigües de beguda, aigües no tractades, aigües residuals, etc., i en tots el mètode recomanat per aquesta entitat és el *purge and trap* (P&T) amb anàlisi posterior per cromatografia de gasos i detecció per espectrometria de masses, tècnica que pot arribar a detectar nivells de concentració de l'ordre de ng/l. A més, el potencial de contaminació és mínim, ja que no són necessaris pretractaments de les mostres abans de les mesures.

Preparació de les mostres

Si les mostres són aigües clorades, abans de recollir-les cal afegir-hi unes gotes d'una dissolució saturada d'àcid ascòrbic dins el recipient, per tal de reduir el clor actiu lliure a clorur i que no es puguin continuar formant els subproductes de cloració. Aquestes mostres podran ser guardades sense gens d'aire a l'interior durant 14 dies a 4° C. Es pren una alíquota de l'aigua, s'hi addiciona el patró intern (fluorobenzè), s'introdueixen 10 ml d'aquesta mostra en el contenidor (de 25 ml) del P&T i es comença l'anàlisi.

Aquest mètode ha estat aplicat, en la indústria alimentària, en l'anàlisi de begudes no alcohòliques, sucres, cerveses, salses i aigües de vegetals processats. Si la mostra és una aigua embotellada, no cal afegir-hi l'àcid ascòrbic, sinó directament addicionar el patró intern i injectar al P&T els 10 ml de mostra, i així mateix es fa en el cas

de sucres de fruites i altres begudes refrescants. Si és un aliment viscos, com per exemple una salsa de tomàquet, es prenen 5 g de mostra i s'hi afegeixen 5 ml d'aigua miliQ i el patró intern i s'intro-

El P&T és la tècnica recomanada per l'EPA

dueix al P&T per començar l'anàlisi. Tot i això, de vegades és recomanable diluir també els sucres de fruites i altres begudes o aliments, per tal de reduir la viscositat i els efectes de la matriu, evitar la formació d'escumes a causa de la purga i evitar el risc de sobrecarregar la trampa o la columna.

Part experimental

Els patrons es preparen entre 0,5 i 100 µg/l dissolent-los en aigua miliQ.

La columna cromatogràfica és de 30 metres de longitud i 0,25 mil·límetres de diàmetre intern, amb 0,25 micres de gruix de fase estacionària de 5 % fenil-metilpolisiloxà.

El detector és un espectròmetre de masses, i es treballa amb 3 ions característics per a cadascun dels trihalometans.

El temps de purga és d'onze minuts, i el programa de temperatures oscil·la entre 32 i 200 °C en 14 minuts.

Els límits de detecció oscil·len entre 0,02 i 0,1 µg/l i la repetitivitat té un valor de RSD inferior a l'11 %.

A la figura 2 es mostra un cromatograma d'una aigua d'aixeta de la ciutat de Barcelona. En el cromatograma s'observen clarament els quatre

Figura 1. Tècniques analítiques.

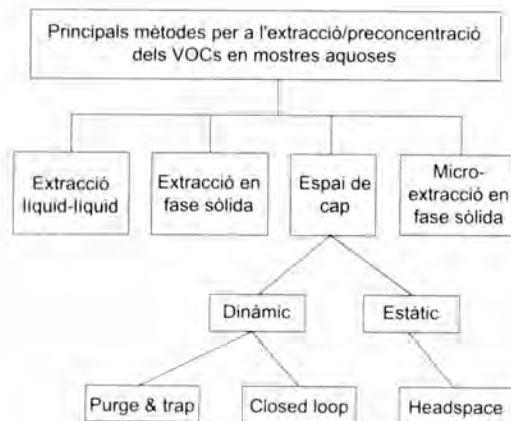
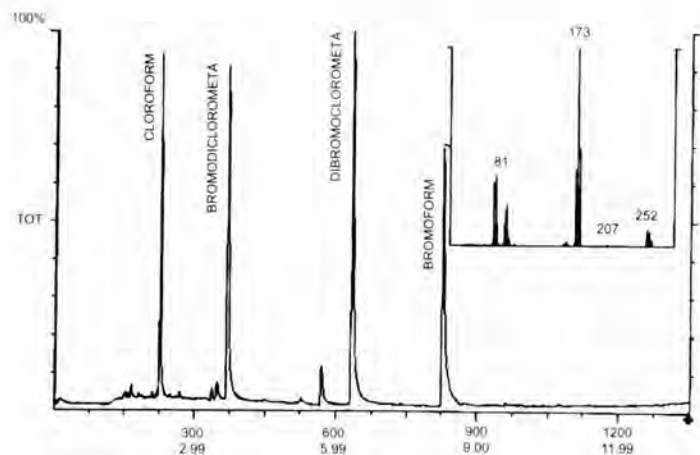


Figura 2. Aigua de l'aixeta Barcelona.



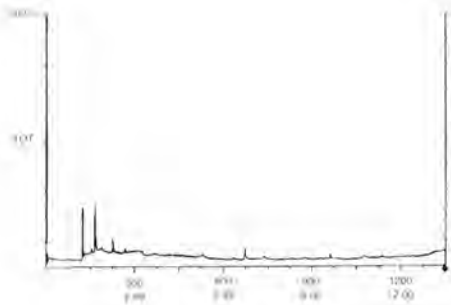


Figura 3.
Aigua embotellada.

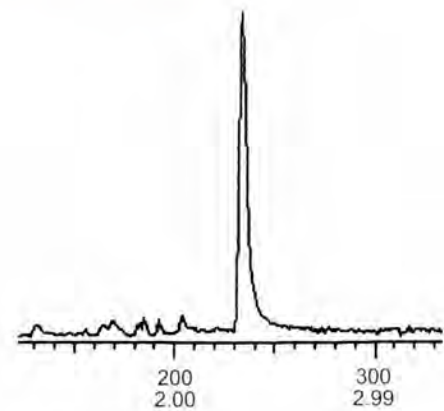
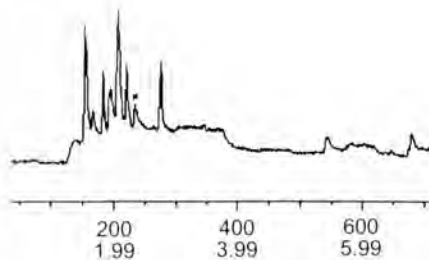


Figura 4. Cloroform en suc de pinya.

Figura 5. Préssec en almívar

trihalometans: cloroform, bromodiclorometà i bromoform, per ordre d'elució. A tall d'exemple, es mostra l'espectre de masses del bromoform. En canvi, en el cromatograma de l'aigua embotellada, el 3, no s'aprecia cap d'aquests compostos. Tot i que no estan prohibits, les aigües embotellades no s'acostumen a clorar, si bé hi ha estudis on es demostra la presència d'aquests subproductes en aquest tipus d'aigües.

A la figura 4 es mostra el pic cromatogràfic

Els suc i altres mostres causen greus problemes d'escumes en P&T

(ions 47 + 83 + 85) corresponent al cloroform en un suc de pinya, que es va diluir 1:4 prèviament. Aquest compost es va trobar en una concentració de 10 µg/l, mentre que la presència del dibromoclorometà va ser de 0,9 µg/l i els altres dos THMs no es van detectar.

A la figura 5 es mostra el cromatograma d'un almívar d'una llauna de préssec en almívar després de fer una dilució 1:4 amb aigua milliQ. En aquesta mostra només es va detectar cloroform en una concentració de 2 µg/l, indicat amb un asterisc en el cromatograma.

Cal dir que s'han estudiat les aixetes domèstiques de diversos pobles de Catalunya i s'ha vist que a la majoria el total de trihalometans no supera la concentració màxima establerta de 100 ppb.

Tot i que en les mostres estudiades de suc, almívares, etc. el valor del trihalometà més abundant, el cloroform, no ha superat mai les 15 ppb,

a la bibliografia (Mc. Neal *et al.*, 1995) s'han trobat anàlisis de diverses mostres amb valors que es consideren relativament elevats. En l'estudi fet per la FDA, es van analitzar 44 tipus diferents de mostres i s'ha vist que en totes les begudes no alcohòliques carbonatades (refrescos de cola, de taronja, etc.) la presència de cloroform (CHCl₃) és sempre important, entre 20 i 90 ppb, i entre 1 i 12 ppb de bromodiclorometà. També s'han estudiat diversos aliments en conserva, com poden ser les salses de tomàquet, on no es va detectar cap THM però sí prop de 30 ppb de toluè, mentre que en una salsa de pizza es van trobar 50 ppb de cloroform. En la resta d'aliments estudiats, com ara cerveses, suc de fruites, aigües de vegetals, etc., els valors van ser molt variables, tot i que baixos.

Tot i això, una conclusió que es va treure és que els nivells de THMs en un mateix tipus de mostra depenen del lot. Això pot ser degut a diversos factors, com poden ser diferents fonts de presa de l'aigua, diferents nivells de cloració, puresa del desinfectant, etc.

Ara bé, en cap dels aliments no es va trobar una concentració del total de trihalometans superior a les 100 ppb.

Bibliografia

- Mc. NEAL, T.; HOLLIFIELD, H.C.; DIACHENKO, G.W. (1995). *Journal of AOAC International*, vol. 78, núm. 2, p. 391-397.
- CALDERÓN, J. (1998). *Màster Experimental en Química Analítica*.