

# Evaluación de la exposición a trihalometanos en trabajadores de piscinas cubiertas\*

Javier Caro, Mercedes Gallego, Antonio Serrano, Clara E. Baños y Manuel Silva

Departamento de Química Analítica. Universidad de Córdoba

e-mail de contacto: [qa1gafem@uco.es](mailto:qa1gafem@uco.es)

*La legislación española sobre Prevención de Riesgos Laborales no contempla a los trabajadores de piscinas como personas expuestas a agentes químicos. Sin embargo, en este estudio se pone de manifiesto que se trata de una población de alto riesgo por la exposición a THMs, que hace necesario el control de estos compuestos y la toma de decisiones orientadas a minimizar el alto grado de exposición a que están sometidos tanto los trabajadores, como los usuarios de estas piscinas.*

## 1. Introducción

Los trihalometanos (THMs) son subproductos de la cloración del agua, originados por la reacción entre la materia orgánica y los bromuros contenidos en el agua, y el cloro usado para su desinfección [1]. Existen cuatro especies primarias de THMs: cloroformo, bromodiclorometano, dibromoclorometano y bromoformo. La proporción de estos compuestos depende de la calidad del agua y de las características del tratamiento de potabilización; así, el cloroformo suele ser el más abundante. Las concentraciones de THMs encontradas en las aguas desinfectadas son muy variables, siendo mayores en aguas de piscina (20-180  $\mu\text{g/l}$ ) [2,3] que en aguas de consumo (1-50  $\mu\text{g/l}$ ) [2,4]. Por ello,

los trabajadores de piscinas cubiertas (climatizadas), como son los monitores, los socorristas o los administrativos, así como los usuarios de las mismas (nadadores), están expuestos en mayor o en menor grado a estos compuestos tanto por inhalación como por ingestión y por contacto con la piel.

Resulta, pues, de gran interés el estudio de la exposición a THMs en piscinas cubiertas, ya que son compuestos tóxicos y están considerados como probables carcinógenos humanos [5,6]. Así, en la legislación europea sobre aguas potables, la concentración de THMs totales está limitada a 100  $\mu\text{g/l}$  [7], y la Environmental Protection Agency de Estados Unidos tiene establecido el límite en 80  $\mu\text{g/l}$  [8]. Sin embargo, no existe legislación al respecto para las aguas de piscina. Por otra parte, el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, en cumplimiento\* de la Directiva 98/24/CE, y su correspondiente transposición a la normativa española a

través del Real Decreto 374/2001, tiene establecidos una serie de valores límite para la exposición de trabajadores a agentes químicos en el ambiente laboral [9]. Entre ellos se encuentran el cloroformo y el bromoformo, ya que son disolventes usados en la industria, pero no el bromodiclorometano ni el dibromoclorometano.

Para llevar a cabo el presente estudio se han analizado muestras de agua de una piscina cubierta, así como muestras de orina de los trabajadores y de usuarios de esta piscina, con objeto de estudiar el grado de exposición a estos compuestos y de establecer la posible relación entre los valores encontrados en el agua y en la orina. Se ha seleccionado la orina de los trabajadores porque consideramos que la monitorización biológica es la mejor manera de realizar el seguimiento de la exposición a THMs por todas las vías de entrada. También se ha pretendido poner de manifiesto nuevas fuentes de agentes químicos (THMs) relacionados

\*Este artículo ha sido subvencionado por el Proyecto UNI 18/05 concedido por la Consejería de Empleo de la Junta de Andalucía. Los autores desean agradecer la colaboración de todo el personal de la piscina de la Universidad de Córdoba.



■ **Tabla 1** ■ **Características físicas de los participantes y jornada laboral de los trabajadores**

	Sexo	Edad	Peso (kg)	Altura (m)	Jornada Laboral (h)
Monitor 1	Hombre	43	71	1.77	2
Monitor 2	Mujer	33	57	1.64	4
Monitor 3	Hombre	27	88	1.86	4
Monitor 4	Hombre	26	76	1.82	2
Monitor 5	Hombre	24	74	1.76	2
Monitor 6	Mujer	24	63	1.64	2
Monitor 7	Mujer	29	56	1.70	2
Monitor 8	Hombre	23	68	1.83	2
Socorrista 1	Hombre	28	84	1.80	4
Socorrista 2	Hombre	30	79	1.78	4
Tco de mantenimiento	Hombre	40	92	1.86	2
Tco de instalaciones 1	Hombre	39	80	1.73	8
Tco de instalaciones 2	Hombre	33	88	1.90	8
Tco de instalaciones 3	Hombre	42	90	1.71	8
Narrador 1	Mujer	33	65	1.62	
Narrador 2	Mujer	48	67	1.54	
Narrador 3	Mujer	50	58	1.60	
Narrador 4	Mujer	40	60	1.65	
Narrador 5	Mujer	41	63	1.63	
Narrador 6	Hombre	29	90	1.83	
Narrador 7	Mujer	24	50	1.63	
Narrador 8	Mujer	23	51	1.59	
Narrador 9	Mujer	29	53	1.55	
Narrador 10	Hombre	29	78	1.86	

con la salud laboral (personal de piscina), con objeto de sensibilizar a los organismos pertinentes para iniciar acciones normativas sobre las mismas.

## 2. Material y método

El trabajo de investigación se ha llevado a cabo en una piscina cubierta en la que trabajan 14 personas: 8 monitores, 3 socorristas, 1 técnico de mantenimiento y 2 técnicos de instalaciones, los cuales han colaborado desinteresadamente en el estudio, al igual que 10 usuarios habituales de la piscina. Las características físicas de todos ellos están indicadas en la Tabla 1. Como puede observarse, la mayor parte de los trabajadores son hombres, al contrario de lo que ocurre con los nadadores; las edades varían, siendo la media  $32 \pm 7$  años para los trabajadores y  $35 \pm 10$  años para los nadadores. La masa corporal para todos ellos corresponde a personas de compleción delgada.

La piscina en estudio se encuentra situada en el Campus Universitario de la ciudad de Córdoba, a escasa distancia del laboratorio de análisis, lo cual simplifica la toma de muestra y el transporte. Aunque la mayoría de los usuarios son alumnos y personal docente o administrativo de la universidad, la piscina está abierta al público en general, por lo que la población que la utiliza es muy variopinta. Dicha piscina tiene una longitud de 25 m, una anchura de 11 m y una profundidad media de 2 m, y se encuentra en el interior de un recinto cerrado que posee unas gradas para la asistencia de público a las competiciones y que tiene las siguientes dimensiones: 32 m (longitud) x 23 m (anchura) x 6 m (altura). El período en estudio ha cubierto el curso académico 2005/2006.

El muestreo de la orina de los trabajadores se llevó a cabo antes, durante y después de la jornada laboral. La duración de ésta era diferente según el puesto y, como se verá más adelante, era incluso diferente entre los monitores (ver Tabla 1). En el caso de los nadadores se hizo antes de comenzar su actividad y después de haberla terminado (1 hora de baño). Todos los voluntarios estudiados consumieron agua mineral como única bebida durante su participación, ya que ésta no contiene THMs y, por lo tanto, los incrementos de la concentración de THMs en su orina se debieron exclusivamente a la contaminación en la piscina. El muestreo del agua de la piscina y de la orina de los trabajadores y usuarios de la misma se realizó de manera simultánea con

el objetivo de establecer la posible relación entre la concentración de THMs encontrada en el agua y en la orina.

Las muestras de agua de piscina se tomaron en recipientes de vidrio de 125 ml en los cuales, antes de la toma, se introdujeron 2,2 g de ácido ascórbico para evitar que se generasen THMs una vez tomadas las muestras, debido al cloro libre residual [10]. Cada recipiente se llenó completamente con la muestra de agua, sin dejar espacio de cabeza para evitar la pérdida de volátiles, y se cerró inmediatamente con un tapón roscado. Se muestrearon distintos puntos de la piscina y a diferentes profundidades para comprobar que la cantidad de THMs era homogénea en toda la piscina. Las muestras se transportaron al laboratorio en neve-



ras portátiles y se analizaron inmediatamente empleando viales de 20 ml que se introdujeron en un automuestreador de espacio de cabeza, o bien se conservaron a 4°C hasta su análisis que no excedió de las 48 horas siguientes a la recepción de las muestras [2].

Las muestras de orina para medir la exposición a THMs se tomaron en recipientes de polietileno de 100 ml, sin dejar espacio de cabeza y cerrándose herméticamente. Las muestras se tomaron en un lugar libre de exposición a THMs, fuera del recinto de la piscina, para evitar la posible contaminación de las mismas. El transporte al laboratorio se realizó en neveras portátiles. Las muestras se analizaron inmediatamente usando también viales de 20 ml, o bien se conservaron congeladas a -20°C hasta un máximo de 2 meses en los mismos recipientes del muestreo. En el último caso, las muestras se descongelaron completamente a temperatura ambiente antes de proceder a su análisis.

Para la determinación de THMs en agua de piscina se introducen 12 ml de agua en el vial de análisis (de 20 ml) junto a 3 g de cloruro potásico, con el fin de mejorar la extracción de los volátiles [11], y se sella herméticamente con un septum de silicona-PTFE y con un aro de aluminio para fijarlo. La determinación de THMs en la orina se hace de manera similar al agua. El análisis de las muestras se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890 equipado con un espectrómetro de masas 5973 como detector, y acoplado a un automuestreador de espacio de cabeza HP 7694. El cromatógrafo cuenta con una columna capilar HP-5MS de 30 m x 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 µm de espesor de fase estacionaria líquida. El programa de temperaturas seleccionado permitió la separación de todos los THMs, y el empleo del espectrómetro de masas la identificación inequívoca de cada uno de ellos. Los datos fueron adquiridos y procesados por una HP-ChemStation, revisión D.01.02.

### 3. Resultados y discusión

El método desarrollado para la determinación de THMs en aguas de piscina cubierta y en la orina de las personas expuestas es el más sensible de todos los propuestos en la bibliografía, lo que permitió trabajar a muy bajas concentraciones (del orden de ppt). Aún así, no se detectó la presencia de dibromoclorometano ni de bromoformo en las muestras de orina; en el caso del agua no se detectó bromoformo en ninguna de las muestras, y dibromoclorometano sólo en algunas de ellas y a concentraciones inferiores a 80 ng/l (ppt). Por todo ello, bajo el epígrafe de THMs sólo se han incluido en este estudio el cloroformo y el bromodichlorometano.

En la Tabla 2 se ha indicado la concentración media de THMs en el agua de piscina, que varía dependiendo del día en que se tomaron las muestras. Como se puede ver, las concentraciones medias de cloroformo en el agua oscilan entre 100 y 145 µg/l (ppb), que son concentra-

**Tabla 2** Concentraciones de cloroformo y bromodichlorometano encontradas en el agua de la piscina y en la orina de los trabajadores

	Concentración (ng/l)							
	Cloroformo				Bromodichlorometano			
	Agua piscina	Orina antes de jornada	Orina (2 h de jornada)	Orina (4 h de jornada)	Agua piscina	Orina antes de jornada	Orina (2 h de jornada)	Orina (4 h de jornada)
Monitor 1	120000	462	914		2200	21	39	
Monitor 2	145000	503	989	1278	2400	20	37	53
Monitor 3	120000	466	902	1202	2200	22	38	48
Monitor 4	120000	449	893		2200	18	32	
Monitor 5	100000	437	805		2000	19	31	
Monitor 6	100000	509	857		2000	18	34	
Monitor 7	120000	472	912		2200	21	35	
Monitor 8	145000	490	951		2400	21	39	
Socorrista 1	120000	455	865	1189	2200	23	36	50
Socorrista 2	100000	478	822	1164	2000	19	33	45



ciones mucho más elevadas que las encontradas en el agua con la que se llena la piscina (aproximadamente 30 ppb) debido a la presencia de materia orgánica (pelos, partículas de piel, mucosidades, etc.) y al proceso de cloración [3].

Las concentraciones en la orina de los trabajadores al inicio de la jornada se sitúa en torno a  $472 \pm 23$  ppt. Estas concentraciones aparecen en la orina a través del agua, bebidas y alimentos principalmente, puesto que coinciden con las concentraciones encontradas en el personal del laboratorio de análisis que no manipulan THMs ni realizan deporte en la piscina. A las 2 horas de jornada laboral (mitad de la jornada para unos trabajadores y final de la jornada para otros) se encuentran unas concentraciones medias de cloroformo de  $891 \pm 56$  ppt, incremento que se puede atribuir a las 2 horas de exposición, ya que durante este tiempo sólo consumieron agua mineral (no contiene THMs) y ningún alimento. Como cabría esperar para aquellos trabajadores cuya jornada laboral es de 4 horas, se observa un mayor incremento en la concentración de cloroformo en la orina ( $1208 \pm 49$  ppt). También se puede observar que los mayores incrementos de la concentración de cloroformo tras 2 horas de exposición, que se encuentran en la orina de los monitores 2 y 8, se corresponden con las mayores concentraciones de cloroformo en el agua de piscina (145 ppb). Lo contrario ocurre con aquéllos en cuya orina se encuentran las concentraciones más bajas (socorrista 2 y monitores 5 y 6), ya que en el agua también lo son.

Se puede establecer por tanto una relación entre los valores de cloroformo encontrados en el agua y en la orina. Respecto al bromodiclorometano, la concentración media en el agua de piscina oscila entre 2,0 y 2,4 ppb, se-



gún el día de muestreo. Los valores encontrados en la orina de los trabajadores (ver Tabla 2) antes de la jornada laboral oscilan entre 18 y 23 ppt; tras 2 horas de exposición estos valores se sitúan entre 31 y 39 ppt y, tras 4 horas, suben a 50 ppt aproximadamente. Por lo tanto, también se puede ver para este compuesto un aumento de las concentraciones en la orina en función del tiempo de exposición, aunque sean más bajas que las de cloroformo. Debido a estos valores tan bajos, no se puede ver claramente la relación entre las concentraciones de bromodiclorometano en el agua y en la orina, como ocurre en el caso del cloroformo.

Por lo tanto, tras este estudio se puede concluir lo siguiente:

- 1) La absorción de THMs por parte de los trabajadores de la piscina es rápida y se produce por inhalación (no se bañaron en la piscina durante el estudio), incrementándose las concentraciones de cloroformo en la orina, por término medio, en un 190% y en un 260% tras 2 y 4 horas de exposición, respectivamente;
- 2) La concentración de THMs en orina se incrementa en función del tiempo de exposición, lo cual probablemente también ocurriría para aquellos trabajadores que permanecieran en el recinto de la piscina más de 4 horas;

- 3) Cuanto mayor sea la concentración de cloroformo en el agua de piscina, mayor lo es también en la orina de los trabajadores expuestos, por lo que se puede establecer una relación entre ambos valores;

- 4) No se aprecian diferencias significativas en los resultados obtenidos para participantes con características físicas muy diferentes (sexo, edad y masa corporal), con lo cual no hay que tenerlas en cuenta para la aplicación del método;

- 5) No se apreciaron cambios significativos en las concentraciones de THMs en la orina de los técnicos de instalaciones (administrativos) y del técnico de mantenimiento antes y después de la jornada laboral, debido al escaso contacto con el aire interior del recinto de la piscina climatizada. Así, los técnicos de instalaciones, aunque su jornada laboral es de 8 horas, desarrollan la mayor parte de su trabajo en una zona anexa al recinto de la piscina que está separada físicamente de éste, por lo que el contacto con los tóxicos es mínimo. En el caso del técnico de mantenimiento, se debe a que su presencia en el recinto de la piscina para realizar su trabajo no excede de 15 minutos, con lo cual su exposición a THMs es mínima. Por esta razón, ninguno de ellos se ha incluido en la Tabla 2.



**Tabla 3** ■ Concentraciones de cloroformo y bromodichlorometano encontradas en el agua de la piscina y en la orina de los nadadores, antes y después de 1 hora de baño

	Concentración (ng/l)					
	Cloroformo			Bromodichlorometano		
	Agua piscina	Orina antes baño	Orina después baño	Agua piscina	Orina antes baño	Orina después baño
Nadador 1	120000	492	1525	2100	23	77
Nadador 2	95000	406	1217	2000	18	60
Nadador 3	120000	542	1573	2000	24	79
Nadador 4	120000	535	1503	2000	23	75
Nadador 5	110000	453	1279	2100	19	66
Nadador 6	110000	427	1303	2200	19	64
Nadador 7	110000	444	1331	2000	20	61
Nadador 8	110000	482	1294	1900	21	70
Nadador 9	110000	430	1402	2200	19	69
Nadador 10	120000	502	1606	2000	23	84

A título comparativo, también se estudió la exposición de los usuarios de la piscina ya que, si bien no se contemplan como trabajadores, son también personas expuestas, aunque por actividades deportivas. En la Tabla 3 se pueden ver los resultados obtenidos para los nadadores que participaron en el estudio. Es apreciable que las concentraciones de cloroformo [de  $471 \pm 47$  ppt a  $1403 \pm 138$  ppt] y de bromodichlorometano [de  $20,9 \pm 2,2$  ppt a  $70,5 \pm 8,0$  ppt] en la orina de los nadadores aumentan más en una hora de exposición que en la orina de los monitores y socorristas en varias horas; esto se debe a que la exposición del nadador es bastante más intensa pues durante el tiempo que dura ésta hay inhalación, contacto con la piel y ocasionalmente ingestión y, además, la absorción de compuestos orgánicos volátiles es mayor con el ejercicio físico [12]. En cambio para los trabajadores sólo hay exposición prolongada por inhalación, ya que no hay baño durante este tiempo. No obstante, los trabajadores se encontraban expuestos a estos compuestos 5 o 6 días a la semana, mientras que los nadadores sólo 2 días

normalmente, por lo cual la exposición de aquellos es mucho más continua y prolongada en el tiempo.

Tras este estudio nos planteamos abordar cuándo se producía la eliminación de estos compuestos por la orina. Para ello se realizó un seguimiento de algunos de los participantes tomando muestras de orina antes de comenzar la jornada y una vez finalizada ésta de forma continuada. Durante este tiempo, debido a que la excreción de compuestos orgánicos volátiles sin metabolizar también se incrementa con el ejercicio físico [12], las personas estudiadas realizaron una actividad normal. La Figura 1 muestra, a modo de ejemplo, la curva cinética de eliminación de cloroformo en la orina del monitor 8, tras 2 horas de exposición. Para el resto de trabajadores las curvas fueron similares. Se observa que la eliminación de cloroformo se produce de forma inmediata al cese de la exposición/absorción, alcanzándose valores mínimos estables unas 2 horas más tarde, los cuales se aproximan a los valores iniciales que aparecían en la orina antes de la exposición. Lo mis-

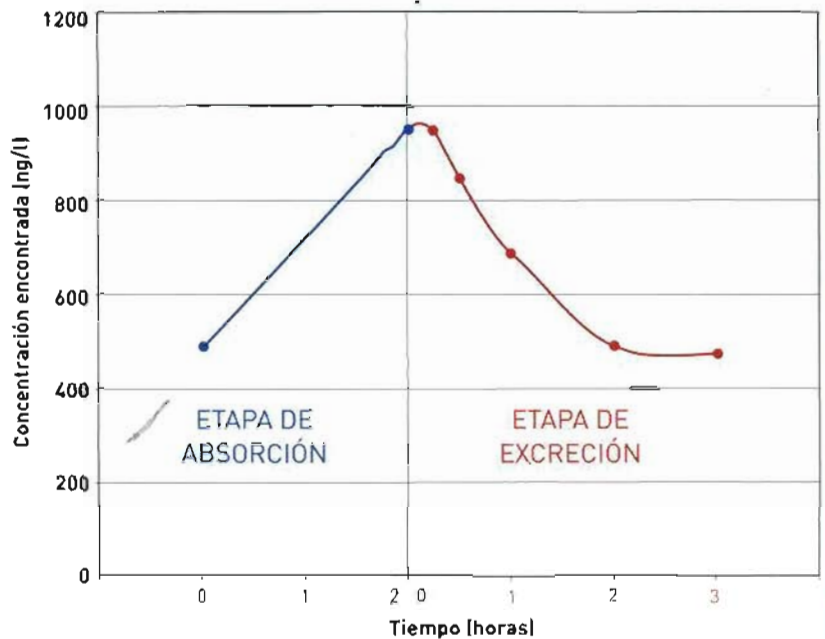
mo ocurre para el bromodichlorometano, la eliminación mayoritaria del tóxico tiene lugar a las 2 horas aproximadamente. Estos experimentos muestran que la concentración de THMs sin metabolizar en orina puede ser el indicador biológico de exposición a estos compuestos. Para ello es importante resaltar que la toma de las muestras de orina debe hacerse una vez terminada la exposición y hasta 15 minutos más tarde debido a que, como se muestra en la Figura 1, la concentración es máxima en este intervalo de tiempo.

#### 4. Conclusiones

Los indicadores biológicos asociados a la exposición a agentes químicos han adquirido una gran importancia como complemento del control ambiental de la exposición laboral de los trabajadores. El control biológico da una idea más clara de la exposición al agente químico y se puede usar para completar la valoración ambiental, para comprobar la eficacia de los equipos de protección individual o para detectar una posible absorción dérmica y/o gastrointestinal, además de la inhalatoria.

A pesar de que hay que poner mucho cuidado en la toma y el almacenamiento de las muestras, debido a que se pueden producir pérdidas de los volátiles por contaminación o evaporación, la determinación de THMs sin modificar en la orina es un índice representativo de la exposición ocupacional a dichos compuestos, incluso a niveles bajos, y ofrece las siguientes ventajas: la toma de muestra no es invasiva, como la sangre; los métodos modernos por cromatografía de gases y espectrometría de masas son sensibles y específicos; no es correcto que los metabolitos sean siempre fiables; y el tratamiento de la muestra se simplifica notablemente con respecto a la determinación de los metabolitos [13].

■ Gráfico 1 ■ Curva cinética de eliminación de cloroformo en orina durante 3 horas (excreción), correspondiente al monitor 8, después de un período de 2 horas (absorción)



Por otra parte, además de que no existen métodos oficiales para el control de THMs en orina de personas expuestas, la legislación española sobre Prevención de Riesgos Laborales no contempla a los trabajadores de piscinas como personas expuestas a agentes químicos a pesar de que, como se ha puesto de manifiesto en este estudio, es una población de alto riesgo por la exposición a THMs, sin menoscabo de otros agentes químicos presentes en este tipo de instalaciones como es el cloro. Por lo tanto, la presencia de elevadas concentraciones de THMs (sobre todo cloroformo) en piscinas cubiertas hace necesario el control de estos compuestos y la toma de decisiones orientadas a eliminar o minimizar el alto grado de exposición a que están sometidos tanto los trabajadores como los usuarios de estas piscinas, como se ha demostrado en este trabajo. ●

## ■ Bibliografía ■

- [1] Zoccolillo L, Amendola L, Cafaro C, Insogna S. Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by purge-and-trap with gas chromatography and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 1077 (2005) 181-187.
- [2] Stack M.A., Fitzgerald G., O'Connell S., James K.J. Measurement of trihalomethanes in potable and recreational waters using solid phase micro extraction with gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere* 41 (2000) 1821-1826.
- [3] Kim H., Shim J., Lee S. Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere* 46 (2002) 123-130.
- [4] Uyak V. Multi-pathway risk assessment of trihalomethanes exposure in Istanbul drinking water supplies. *Environ. Int.* 32 (2006) 12-21.
- [5] Nikolaou A.D., Lekkas T.D., Golfopoulos S.K., Kostopoulou M.N. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water. *Talanta* 56 (2002) 717-726.
- [6] Zhao R., Lao W., Xu X. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination. *Talanta* 62 (2004) 751-756.
- [7] Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998, Diario Oficial de la Comunidades Europeas 330/32, 05.12.1998.
- [8] <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html#mcls>, 01.03.06.
- [9] INSHT Límites de exposición profesional para agentes químicos en España. Madrid, 2006.
- [10] Li X., Zhao H. Development of a model for predicting trihalomethanes propagation in water distribution systems. *Chemosphere* 62 (2006) 1028-1032.
- [11] Cho D., Kong S., Oh S. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. *Water Res.* 37 (2003) 402-408.
- [12] Imbriani M., Ghittori S. Gases and organic solvents in urine as biomarkers of occupational exposure: a review. *Int. Arch. Environ. Health* 78 (2005) 1-19.
- [13] Caro J., Gallego M., Montero R. Estado actual del control de la exposición a compuestos orgánicos volátiles en el medio laboral. *Prevención, Trabajo y Salud* (en prensa, 2006).