

Metodologías de evaluación de riesgos emergentes originados por trihalometanos en piscinas cubiertas

Javier Caro, Antonio Serrano y Mercedes Gallego

Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba
mercedes.gallego@uco.es

Los desinfectantes utilizados en el tratamiento de las aguas de recreo, imprescindibles para mantener su calidad, provocan la aparición de subproductos químicos de la desinfección (DBPs). Los trihalometanos fueron los primeros DBPs identificados en los procesos de cloración y presentan gran toxicidad para los trabajadores y personas expuestas. El presente trabajo estudia la exposición a THMs en piscinas cubiertas a través del análisis del aire alveolar para evaluar sus efectos y prevenirlos.

I. Introducción

La desinfección de las aguas potables se ha empleado desde finales del siglo XIX para reducir la incidencia de enfermedades originadas fundamentalmente por el consumo de las mismas, siendo uno de los avances más importantes en el ámbito de la salud pública. En la actualidad se emplean como desinfectantes del agua cloro, dióxido de cloro, cloraminas y ozono entre los más comunes. Mientras que estos desinfectantes se emplean para eliminar microorganismos, una consecuencia inmediata de este proceso es la formación de los denominados subproductos químicos de la desinfección [*disinfection by-products*, DBPs] que se producen fundamentalmente cuando el desinfectante reacciona con la materia orgánica presente en el agua y/o con los bromuros/yoduros

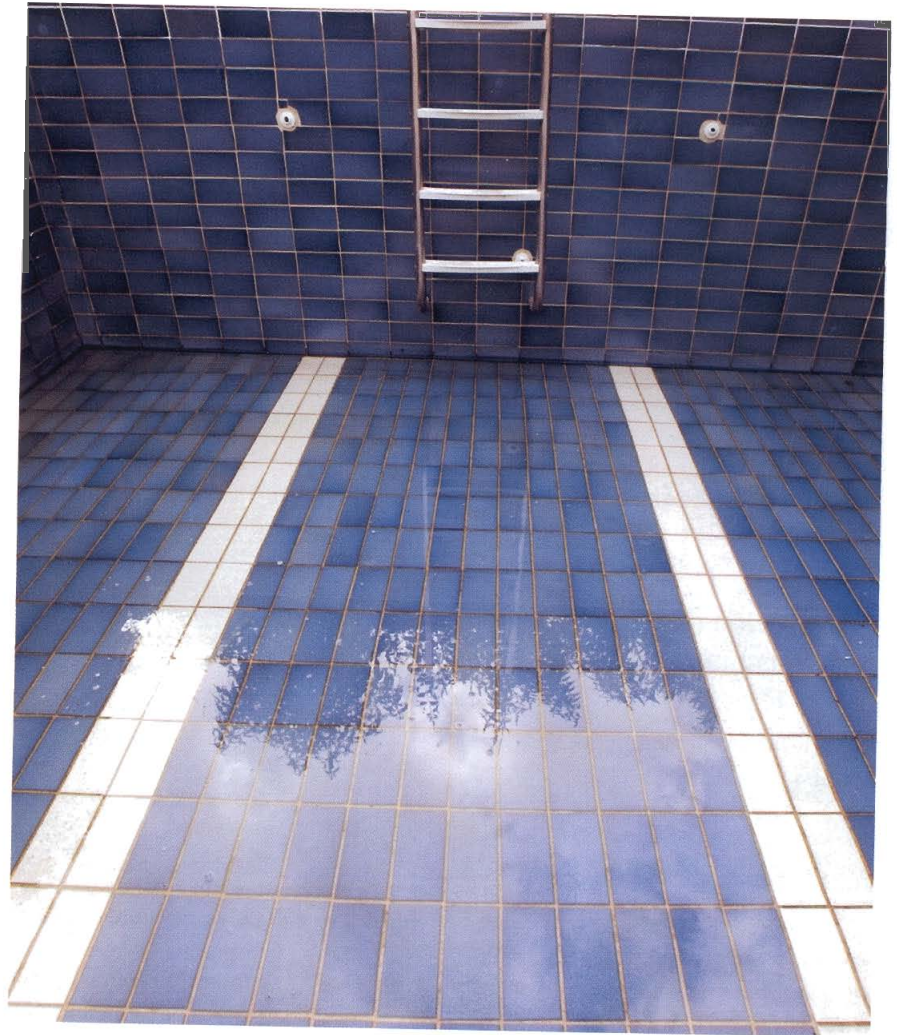
contenidos en la misma. Otras alternativas, como la desinfección mediante radiación UV y filtración por membranas, se están empezando a utilizar para la desinfección de aguas potables [1 a 3].

La natación proporciona efectos beneficiosos para la salud y cada vez más se extiende a una mayor población con diferentes edades. Considerando los aspectos positivos de las actividades acuáticas, se han realizado investigaciones y reglamentos para mantener la calidad del agua en sus aspectos químicos e higiénicos. La Organización Mundial de la Salud [4], así como otras organizaciones relacionadas [5], han identificado algunos de los peligros asociados al uso de las aguas de recreo como son las infecciones causadas por microbios. Por todo ello el tratamiento de las aguas es im-

prescindible pero se debe minimizar el impacto que sobre la salud ejercen los DBPs. El agua de las piscinas es un sistema dinámico que cambia con el clima, el número de personas y las actividades de los nadadores, así como con los contaminantes orgánicos procedentes de los individuos y de las ropas [6]. Las piscinas públicas suelen tener mayores dimensiones y un mayor uso que las privadas, así como un grupo de bañistas más diversificado (niños, mujeres embarazadas, ancianos, etc.); por tanto, el tratamiento de este agua es clave. En Europa, Norteamérica y Australia se suelen seguir tratamientos similares: operaciones de vigilancia, floculación, filtración, adsorción sobre carbón activo como primera barrera y la cloración, que es la técnica más usual, aunque a veces se emplea la oxidación por ozono para evitar o minimizar

especialmente la aparición de trihalometanos (THMs). La filtración por membranas está emergiendo como un método prometedor y alternativo a la tradicional filtración con arena o tierra de diatomeas porque reduce el carbón orgánico disuelto y produce menos residuo. Sin embargo, no son todas ventajas y por ello se está estudiando la combinación de procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno/ozono con nanofiltración (7).

Los THMs (cloroformo, bromodiclorometano, dibromoclorometano y bromoformo) fueron los primeros DBPs identificados por la cloración de aguas de consumo. La proporción de estos compuestos depende de la calidad del agua y de las características del tratamiento de potabilización, siendo el cloroformo en general el más abundante. Desde el año 1974 en el que se identificaron los THMs se han encontrado más de 500 tipos de DBPs en aguas potables o en el laboratorio por reacción de los desinfectantes con la materia orgánica natural presente en la misma (8); incluso nuevos DBPs se han identificado por reacción entre el desinfectante y los contaminantes presentes en el agua, tales como estrógenos, plaguicidas, etc. (9 y 10). Respecto al agua de piscina el primer estudio sobre DBPs se realizó a inicios de los 80; desde entonces son los THMs los que siguen suscitando mayor interés por su toxicidad y por las elevadas concentraciones en las que aparecen en las piscinas (60-200 $\mu\text{g}/\text{l}$) frente a las aguas de consumo (1-50 $\mu\text{g}/\text{l}$); a pesar de ello no hay nada legislado al respecto para aguas de piscinas en ningún país. Esto es de enorme importancia ya que monitores, personal de mantenimiento, administrativos y usuarios de las piscinas (sobre todo



cubiertas) están expuestos a elevadas concentraciones de THMs. La exposición humana ha demostrado que estos compuestos se pueden encontrar en la sangre, el plasma y el aire exhalado de nadadores y no nadadores que permanezcan en estos recintos (11); más recientemente se ha desarrollado un método muy sensible que permite la detección de estos compuestos en la orina de los trabajadores de piscinas cubiertas (12). Debido a su volatilidad, los THMs pasan del agua al aire por lo que la inhalación es la ruta más importante de exposición especialmente para los trabajadores que permanecen varias horas de su jornada laboral en piscinas cubiertas; el problema es menos grave para las piscinas no cubiertas. En este contexto no se debe olvidar que estos compuestos también

son permeables por la piel y que accidentalmente pueden ingerirse (13). Varios estudios epidemiológicos han puesto en evidencia el riesgo de desarrollar asma y otras afecciones pulmonares, cáncer de hígado, riesgos en embarazadas, etc., tras la exposición prolongada a THMs (14 y 15).

Existen industrias que utilizan algunos de estos compuestos como disolventes (cloroformo y bromoformo), en las cuales los riesgos por exposición están bien establecidos (16). Estas industrias no son objeto de este trabajo, ya que está dirigido hacia actividades en las que se pueden producir exposiciones no deliberadas. El presente trabajo está relacionado con la exposición a THMs en piscinas cubiertas, dado los datos epidemiológicos y ex-

perimentales recogidos en la última década; el personal objeto de estudio son los trabajadores principalmente, sin menoscabo de incluir usuarios a título comparativo. Se requiere para ello métodos adecuados para su evaluación. Para llevar a cabo este estudio se analizaron las concentraciones de THMs en el *aire interior* del recinto así como en el *aire alveolar* de los trabajadores para establecer la posible correlación entre ambos valores.

2. Selección del método de toma de muestra y análisis

Para la elección del método analítico a utilizar, se ha seguido lo dispuesto en el Reglamento de los Servicios de Prevención [17], que en el artículo 5 establece que:

“Cuando la evaluación exija la realización de mediciones, análisis o ensayos y la normativa no indique o concrete los métodos que deben emplearse, o cuando los criterios de evaluación contemplados en dicha normativa deban ser interpretados o precisados a la luz de otros criterios de carácter técnico, se podrán utilizar, si existen, los métodos o criterios recogidos en:

- a) Normas UNE.
- b) Guías del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, del Instituto Nacional de Silicosis y Protocolos y Guías del Ministerio de Sanidad y Consumo, así como de Instituciones competentes de las Comunidades Autónomas.
- c) Normas internacionales.
- d) En ausencia de los anteriores, guías de otras entidades de reconocido prestigio en la materia u otros méto-

dos o criterios profesionales descritos documentalmente que cumplan lo establecido en el primer párrafo del apartado 2 de este artículo y proporcionen un nivel de confianza equivalente”.

Siguiendo este criterio se ha optado por un método internacional (ISO) para la determinación de compuestos orgánicos volátiles en aire [18] pero modificado por nuestro grupo de trabajo para concretarlo a THMs y con aplicación a ambientes laborales húmedos (las piscinas cubiertas tienen un 60-80% de humedad relativa), ya que el vapor de agua debe estar ausente cuando se analizan estos compuestos volátiles porque daña la columna cromatográfica y el espectrómetro de masas, entre otros problemas [19].

2.1 Participantes del estudio y características de la piscina

El trabajo de investigación se ha llevado a cabo en una piscina cubierta en la que trabajan 12 personas: siete monitores, dos socorristas, un técnico de mantenimiento y dos técnicos de instalaciones, los cuales han colaborado desinteresadamente en el estudio, al igual que nueve nadadores habituales de la piscina. La mayor parte de los trabajadores son hombres, al contrario de lo que ocurre con los nadadores; las edades oscilan entre 21 y 40 años para los trabajadores y entre 25 y 45 para los nadadores. La masa corporal para todos ellos corresponde a personas de complexión delgada. La piscina en estudio se encuentra ubicada 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 pisci-

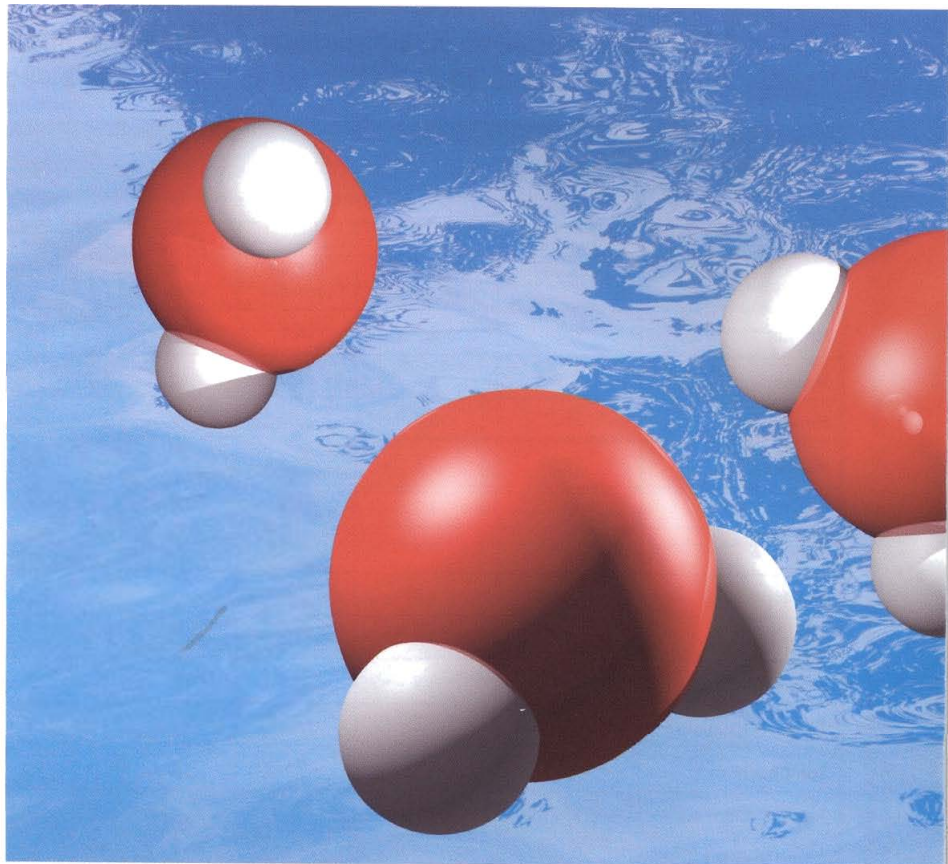
na está abierta al público en general, por lo que la población que la utiliza es muy variopinta. Dicha piscina tiene una longitud de 25 m, una anchura de 11 m y una profundidad media de 2 m, y se encuentra en el interior de un recinto cerrado que posee unas gradas para la asistencia de público a las competiciones y que tiene las siguientes dimensiones: 32 m (longitud) x 23 m (anchura) x 8 m (altura). El período en estudio ha cubierto el curso académico 2006/2007.

2.2 Método de toma de muestra

El muestreo del *aire interior* del recinto de la piscina y del *aire alveolar* 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 *aire ambiental* y en el *aire alveolar*.

El primer paso para la determinación de THMs presentes en el *aire interior* de la piscina es el muestreo que debe ser representativo, transfiriendo los compuestos desde el aire a un determinado soporte por medio de un equipo de captación adecuado. Para ello se empleó un método de captación activa (bomba de muestreo personal) sobre un adsorbente sólido como es el Chromosorb 102, contenido en tubos de acero inoxidable específicos para desorción térmica (6,4 mm D.E. x 90 mm de longitud, 5 mm D.I.). Cada tubo contiene 200 mg del material adsorbente y se conecta a la bomba en el momento de llevar a cabo el muestreo. Previamente los tubos se acondicionaron mediante el paso de una corriente de nitrógeno de 100 ml/min a 220 °C durante 120 min y después a 230 °C durante 30 min, siendo entonces sellados en ambos extremos con sus tapones específicos y conservados

en frigorífico a 4 °C hasta el momento del muestreo. Aunque los métodos oficiales para la toma de muestra de aire del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) utilizan tubos rellenos de carbón activo como adsorbente, este material se descartó porque no ofrecía buenos resultados para THMs en términos de volumen de ruptura, capacidad de adsorción, etc. El material empleado en este estudio ha sido Chromosorb 102, que es un polímero poroso con gran capacidad de adsorción para este tipo de compuestos, los cuales presentan volúmenes de ruptura mucho mayores en este adsorbente que en carbón activo, asegurando así la eficacia del muestreo y evitando la pérdida de los tóxicos en esta fase del proceso analítico. Además, debido a la alta humedad relativa que se daba siempre en el recinto (60–80%), el empleo de un adsorbente hidrofóbico no era suficiente para evitar la contaminación con agua de las muestras, lo cual disminuiría la adsorción de los tóxicos ya que el agua ocupa los sitios activos del material adsorbente y, además, se podría dañar con el agua tanto la columna cromatográfica como el espectrómetro de masas. Para solventar este problema se conectó a cada tubo adsorbente de Chromosorb 102, en el momento del muestreo, un tubo de vidrio de similares dimensiones relleno con 0,4 g de Na_2SO_4 anhidro; así la corriente de aire muestreada pasa primero por el tubo de sal, que retiene el vapor de agua, y después por el tubo adsorbente, que adsorbe los THMs. Por otra parte, la bomba de muestreo se calibró a un caudal de 200 ml/min, la cual aspira el aire durante 15 min para conseguir un volumen de aire muestreado de 3 litros. En cada experiencia, se muestrearon distintos puntos ($n = 5$) alrededor de la piscina para comprobar si la cantidad de THMs era



homogénea en todo el recinto y así obtener el valor medio al que estaban expuestos los participantes del estudio. Una vez tomada cada muestra, los tubos se sellaron inmediatamente, se transportaron al laboratorio en neveras portátiles y se conservaron en frigorífico hasta el momento del análisis, que no excedió de una semana en ninguno de los casos.

En relación con la monitorización biológica, aunque es evidente que la medida analítica en sangre es el indicador más usual para compuestos orgánicos e inorgánicos en general, su extracción es invasiva, requiere personal especializado y en definitiva no es popular. Como contrapartida se pueden emplear métodos no invasivos como el análisis en muestras de orina (12) o en el *aire alveolar* del trabajador, debido a que la concentración de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en sangre está directamente relacionada con la presente en el aire interior

de los pulmones. Actualmente se comercializan dispositivos de muestreo para estos controles (*The Bio-VOCTM sampler*, Markes International Ltd.) de tal forma que la monitorización biológica es no invasiva y simple. Con este dispositivo, la toma de muestra se simplifica considerablemente al no requerir personal especializado. Las muestras de *aire alveolar* de los participantes en el estudio para medir su exposición a THMs se tomaron utilizando los citados muestreadores *Bio-VOC*, que constan de un recipiente cilíndrico de polietileno, con un volumen de 100 ml, provisto de una abertura en un extremo donde se acopla una boquilla y de otra pequeña abertura en el otro extremo por donde sale el aire. En el momento del muestreo cada participante, respirando de forma normal, exhala el aire soplando a través de la boquilla hasta que vacía completamente los pulmones. A medida que el aire entra en el recipiente va saliendo por el otro extremo, ya que la capaci-

■ Tabla 1 ■ Concentraciones de cloroformo y bromodichlorometano encontradas en el aire ambiental de la piscina y en el aire alveolar de los trabajadores

| | Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | | | | |
|--------------------|--|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | Cloroformo | | | | Bromodichlorometano ³ | | | |
| | Aire ambiental | Aire alv. antes de la jornada | Aire alv. (2 h de jornada) | Aire alv. (4 h de jornada) | Aire ambiental | Aire alv. antes de la jornada | Aire alv. (2 h de jornada) | Aire alv. (4 h de jornada) |
| Monitor 1 | 202 | 2,9 | 24,1 | | 9,8 | n.c. | 2,1 | |
| Monitor 2 | 159 | 4,2 | 31,9 | 48,3 | 7,4 | n.c. | 2,0 | 2,6 |
| Monitor 3 | 314 | 3,7 | 36,7 | 59,0 | 14,6 | n.c. | 2,4 | 2,8 |
| Monitor 4 | 202 | 3,6 | 33,6 | | 9,8 | n.c. | 2,2 | |
| Monitor 5 | 86 | 3,3 | 22,8 | 40,1 | 4,5 | n.c. | 2,0 | 2,4 |
| Monitor 6 | 159 | 3,1 | 24,0 | | 7,4 | n.c. | 2,1 | |
| Monitor 7 | 314 | 4,3 | 40,2 | | 14,6 | n.c. | 2,3 | |
| Socorrista 1 | 229 | 4,4 | 39,5 | 55,3 | 11,7 | n.c. | 2,3 | 2,7 |
| Socorrista 2 | 202 | 3,2 | 26,4 | | 9,8 | n.c. | 2,2 | |
| Tco. Mantenimiento | 229 | 5,8 | 10,2 | | 11,7 | n.c. | n.c. | |
| Tco. Deportivo 1 | 86 | 2,5 | 7,1 | 10,8 | 4,5 | n.c. | n.c. | 2,0 |
| Tco. Deportivo 2 | 159 | 3,6 | 8,3 | 12,0 | 7,4 | n.c. | n.c. | 2,1 |

^a n.c.: no cuantificable

dad pulmonar de una persona respirando normalmente suele ser de unos 500 ml y, de esta forma, sólo los últimos 100 ml de aire quedan contenidos en el muestreador (recipiente de 100 ml), que se corresponden con el aire de los alvéolos pulmonares donde se da el equilibrio, citado anteriormente, entre la concentración de compuestos volátiles en sangre y *aire alveolar*. Una vez finalizado, se sustituye la boquilla del *Bio-VOC* por un émbolo y se acopla por el otro extremo a un tubo adsorbente de Chromosorb 102 (igual que los utilizados para el *aire ambiental*). Mediante el émbolo se impulsa el aire contenido en el recipiente (100 ml) hacia el tubo, con lo cual los THMs contenidos en la muestra quedan retenidos en el adsorbente. Cuando se ha vaciado el muestreador, se quita el tubo y se sella inmediatamente. Siguiendo este protocolo, el muestreo del *aire alveolar* de los trabajadores se llevó a cabo

antes, durante y después de la jornada laboral (0–4 horas). 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 el *aire alveolar* se debieron exclusivamente a la contaminación en la piscina. El agua mineral que se les proporcionó fue previamente analizada y no contenía THMs o, si contenía, se encontraban a concentraciones inferiores al límite de detección del método de análisis de aguas utilizado (0,5 $\mu\text{g}/\text{l}$). Las muestras de *aire alveolar* se tomaron en un lugar libre de exposición a THMs, al lado del recinto de la piscina, para evitar la posible contaminación de las mismas. A continuación, los tubos se transportaron

al laboratorio en neveras portátiles y se conservaron en frigorífico hasta su análisis, que tampoco excedió de una semana.

2.3 Análisis de muestras

La determinación de THMs en el presente trabajo se llevó a cabo mediante una unidad de desorción térmica (Markes Internacional Ltd.) acoplada a un cromatógrafo de gases 6890 (Agilent Technologies) equipado con un espectrómetro de masas 5973 como detector. Los THMs adsorbidos en el tubo de Chromosorb 102 fueron liberados térmicamente a 200 °C durante 10 min en una primera desorción con ayuda de una corriente de helio de 30 ml/min. Los compuestos liberados fueron retenidos y concentrados en una trampa fría, compuesta de Tenax TA, que se mantenía a una temperatura de -10 °C. En una segunda etapa,

Tabla 2 ■ Concentraciones de cloroformo y bromodichlorometano encontradas en el aire ambiental de la piscina y en el aire alveolar de los nadadores, antes y después de 1 hora de baño

| | Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | | |
|-----------|--|--------------------------|----------------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| | Cloroformo | | | Bromodichlorometano ^a | | |
| | Aire ambiental | Aire alv. antes del baño | Aire alv. después del baño | Aire ambiental | Aire alv. antes del baño | Aire alv. después del baño |
| Nadador 1 | 159 | 3,1 | 82,8 | 7,4 | n.c. | 2,8 |
| Nadador 2 | 202 | 4,9 | 90,2 | 9,8 | n.c. | 3,0 |
| Nadador 3 | 86 | 2,6 | 70,4 | 4,5 | n.c. | 2,7 |
| Nadador 4 | 229 | 5,7 | 104,6 | 11,7 | n.c. | 3,0 |
| Nadador 5 | 314 | 4,0 | 110,0 | 14,6 | n.c. | 3,1 |
| Nadador 6 | 202 | 3,5 | 88,7 | 9,8 | n.c. | 2,8 |
| Nadador 7 | 86 | 2,2 | 65,3 | 4,5 | n.c. | 2,6 |
| Nadador 8 | 159 | 4,4 | 85,1 | 7,4 | n.c. | 2,7 |
| Nadador 9 | 229 | 3,6 | 97,6 | 11,7 | n.c. | 2,9 |

^a n.c.: no cuantificable

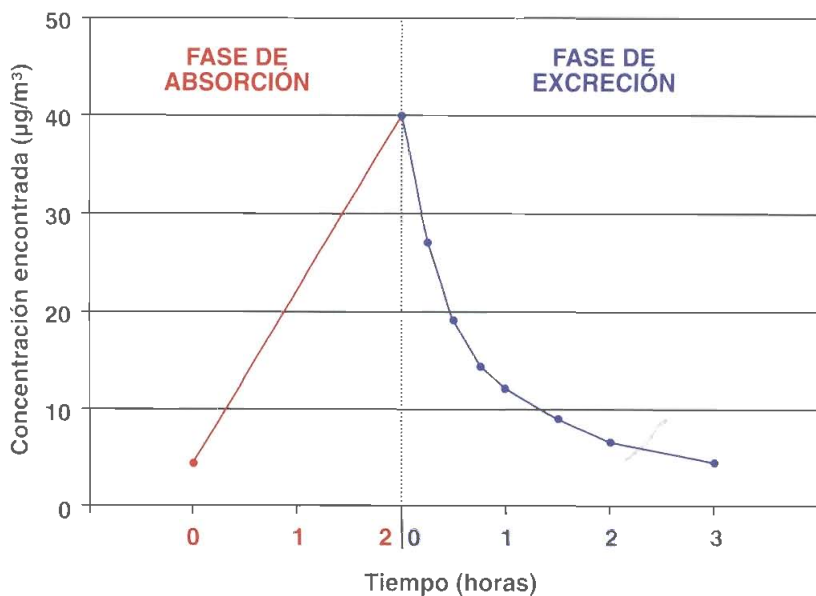
los THMs fueron desorbidos instantáneamente por calentamiento rápido de la trampa hasta 300 °C y un flujo de helio a 20 ml/min, siendo entonces inyectados en el cromatógrafo. La separación de los THMs se llevó a cabo a presión constante en una columna capilar HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) usando helio como gas portador. 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 un programa informático específico del instrumento analítico empleado. Este procedimiento es similar al recomendado por prestigiosos organismos internacionales como el Comité Europeo de Normalización (CEN) [18] o la Agencia de Protección Medioambiental estadounidense (EPA) [20].

3. Resultados y discusión

El método propuesto permite la detección de THMs desde 0,05 ng, lo cual supone que se puedan cuantificar concentraciones en *aire ambiental* desde 0,07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3 l de muestra) y en *aire alveolar* desde 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (para 100 ml de muestra). Además de la elevada sensibilidad, el método se caracteriza por un intervalo de linealidad muy amplio y alta precisión [19]. Dicho método se aplicó a la evaluación de la exposición a THMs de trabajadores y usuarios de una piscina cubierta, mediante el análisis de muestras del *aire interior* del recinto y del *aire alveolar* de las personas expuestas. Los cuatro THMs fueron encontrados en todas las muestras de *aire ambiental*, siendo el cloroformo el compuesto más abundante. El bromoformo, en cambio, apareció a bajísimas concentraciones que no se pudieron cuantificar. Los ni-

veles de cloroformo en el *aire interior* oscilaron entre 80 y 320 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que el bromodichlorometano se encontró a concentraciones entre 4 y 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, como puede verse en la Tabla 1. Finalmente, las concentraciones de dibromoclorometano oscilaron entre 0,25 y 1,85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (valor medio: 1,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), las cuales no se han incluido en la Tabla 1 porque no se encontraron niveles detectables de este compuesto en el *aire alveolar* de los participantes, al igual que ocurre con el bromoformo. Dichos valores varían según el día y la hora del muestreo en función del número de usuarios que haya en ese momento en la piscina, pues cuanto mayor es el número de bañistas mayor es la concentración de THMs encontrada en el *aire interior* del recinto. Esto es debido a que cuantos más bañistas haya en la piscina, la presencia de materia orgánica en el agua (cabellos, partículas de piel, mucosidades, etc.)

■ Figura 1 ■ Curva cinética de eliminación de cloroformo en el aire alveolar del monitor 7 durante 3 horas (fase de excreción), tras un periodo de exposición de 2 horas (fase de absorción)



aumenta y, al reaccionar con el cloro residual (siempre presente en exceso en el agua por legislación), la formación de THMs se incrementa, pasando del agua al aire dada su volatilidad (6). En cuanto al *aire alveolar* de los participantes en el estudio, sólo cloroformo y bromodichlorometano fueron detectados y los resultados se muestran en la Tabla 1 (página 30). Las concentraciones de cloroformo en el *aire alveolar* de los trabajadores al inicio de la jornada oscilaron entre 2 y 6 µg/m³, mientras que el bromodichlorometano sólo apareció a valores inferiores al límite de cuantificación. Los niveles de cloroformo encontrados antes de la exposición se asocian al aseo (ducha, baño, etc.) y al consumo de agua o bebidas; estos niveles fueron similares para todo el personal estudiado. A las dos horas de jornada laboral (mitad de la jornada para unos trabajadores y final de la jornada para otros) se encontraron concentraciones de cloroformo entre 22 y 40 µg/m³ para monitores y socorristas, y entre 7 y 10 µg/m³ para

los técnicos. Se puede apreciar que la exposición es mayor en monitores y socorristas debido a que desarrollan su jornada laboral íntegramente en el recinto de la piscina; los técnicos, en cambio, pasan la mayor parte del tiempo fuera del recinto y sólo entran ocasionalmente, con lo cual su exposición a THMs es menor. Ninguno de los trabajadores se bañó en la piscina durante el estudio. El bromodichlorometano apareció a valores entre 2,0 y 2,4 µg/m³ en los trabajadores más expuestos. Este incremento se puede atribuir a las dos 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 cuatro horas, se observa un mayor incremento en la concentración de cloroformo (valores entre 40 y 59 µg/m³) y de bromodichlorometano (valores entre 2,4 y 2,8 µg/m³) para monitores y socorristas. De nuevo el incremento es menor para los técnicos por su menor exposición.

Se puede observar en la Tabla 1 (página 30) que los mayores incrementos de la concentración de cloroformo en el *aire alveolar* tras dos horas de exposición (monitores 3 y 7) se corresponden con las mayores concentraciones de cloroformo en el *aire ambiental* del recinto en ese momento (314 µg/m³). En los demás se observan incrementos de concentración más bajos, debido a que los niveles ambientales también lo fueron. Se puede establecer por tanto una relación directa entre los valores de cloroformo encontrados en el *aire ambiental* y en el *aire alveolar* ($r \rightarrow 0.9$ en todos los casos). En cuanto al bromodichlorometano, debido a que se encuentra en el *aire ambiental* a niveles mucho más bajos que el cloroformo (aproximadamente 20 veces menos), los incrementos en la concentración de este compuesto en el *aire alveolar* debido a la exposición son apreciables pero bastante menos acusados. Así, la relación entre los niveles ambientales y biológicos no se puede apreciar claramente con estos niveles tan bajos.

Simultáneamente se estudió también, a modo comparativo, la exposición de varios nadadores de la piscina. En las mismas sesiones de muestreo anteriores, se tomaron muestras del *aire alveolar* de nueve nadadores cinco minutos antes y después del baño. En la Tabla 2 (página 31) se indican las concentraciones de cloroformo y bromodichlorometano (los únicos compuestos cuantificables en todas las muestras) en el *aire ambiental* (las mismas que las anteriores) y en el *aire alveolar* de los nadadores antes y después de su actividad. Las concentraciones encontradas en el *aire alveolar* de los nadadores antes de su actividad fueron similares a las obtenidas para los trabajadores, como cabía esperar. Sin embargo, después del baño, se encontraron concentraciones mu-

cho más altas de ambos compuestos, obteniéndose niveles de cloroformo desde 65 hasta 110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y de bromodichlorometano desde 2,6 hasta 3,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Esto se debe a que la exposición del nadador es bastante más intensa, pues durante el tiempo que dura ésta hay inhalación, absorción dérmica y ocasionalmente ingestión; además, la absorción de VOCs es mayor con el ejercicio físico (12). Por lo tanto, se puede apreciar una exposición alta a THMs por parte de los nadadores, que se bañan durante una hora en la piscina dos días a la semana, y también una exposición no tan alta por parte de los trabajadores (absorción por inhalación principalmente) de mucha mayor duración (2-4 horas) durante cinco o seis días a la semana, con lo cual ambos grupos han de tenerse en cuenta para estudios de prevención.

Por otra parte se abordó el estudio de la eliminación del cloroformo por parte de los trabajadores más expuestos. Para ello se hizo un seguimiento de dichos participantes tomando muestras de *aire alveolar* no sólo antes y después de su jornada laboral, sino también de forma continuada una vez terminada la exposición. Las curvas cinéticas de eliminación de cloroformo en el *aire alveolar* de los trabajadores fueron similares en todos los casos. A modo de ejemplo se muestra la del monitor 7, tras dos horas de exposición, en la Figura 1. Se observa que la eliminación del cloroformo se inicia de forma inmediata al cese de la exposición/absorción, alcanzándose valores mínimos estables unas tres horas después de la misma, los cuales son similares a los valores iniciales encontrados en el *aire alveolar* antes de la exposición. Estos resultados muestran que la medida de la concentración de THMs en el *aire alveolar* de las personas expuestas es

un indicador biológico representativo de la exposición a estos compuestos. En este sentido la toma de muestras ha de hacerse inmediatamente después del cese de la exposición, en un intervalo de cinco minutos como máximo, pues los niveles de THMs encontrados en el aire alveolar decrecen muy rápidamente, como se aprecia en la Figura 1.

4. Conclusiones

El control de la exposición a agentes químicos a través del análisis del *aire alveolar* de los trabajadores expuestos puede ser una herramienta esencial, como complemento al control ambiental, para evaluar y prevenir los efectos de dicha exposición. Los resultados presentados en este trabajo muestran por primera vez que en el *aire alveolar* de las personas expuestas se pueden encontrar niveles del tóxico estudiado que son acordes a su exposición real, tanto por los niveles ambientales como por el tiempo de exposición. De esta forma, la concentración de THMs en el *aire alveolar* es mayor cuanto mayor es la existente en el *aire ambiental*, así como cuanto mayor es el tiempo de exposición. Se puede observar también en este estudio que se produce una rápida absorción del tóxico por parte del cuerpo humano, apreciándose rápidamente en el *aire alveolar*, debido a que está en continuo equilibrio con la sangre respecto al tóxico en cuestión.

Los niveles de cloroformo en el *aire alveolar* de los trabajadores (monitores y socorristas) aumentaron, después de dos horas de exposición, entre 7 y 10 veces con respecto a los niveles encontrados antes de esa exposición. En el caso de los nadadores, las concentraciones en *aire alveolar* después de una hora de baño fueron hasta tres

veces mayores que las de los trabajadores (en la mitad de tiempo), lo que demuestra que la absorción de los nadadores se produce probablemente por más vías de entrada (inhalación, absorción dérmica e ingestión) que en el caso de los trabajadores (inhalación principalmente ya que éstos no se bañaron en la piscina durante el estudio), además de mostrar evidencias de una relación directa entre la absorción y el ejercicio físico.

Este trabajo es continuación de otro anterior en el que se analizaba la orina de los trabajadores de una piscina cubierta para evaluar su exposición a THMs (12). Dicho método se caracterizaba por su simplicidad en cuanto a la toma de muestra y el análisis de la orina, aunque presentaba algunas limitaciones derivadas de la posible contaminación de las muestras o de la pérdida de compuestos por volatilización. En cambio, el método propuesto en este trabajo para el análisis del *aire alveolar* de los trabajadores no presenta estas limitaciones por la fiabilidad y robustez del sistema de toma de muestra; sin embargo, el análisis del aire es mucho más difícil porque requiere una instrumentación más compleja, como la unidad de desorción térmica automática previa al cromatógrafo de gases. No obstante, ambos métodos han resultado adecuados para la monitorización biológica de THMs en trabajadores de piscinas cubiertas. Con relación a la Reglamentación sobre Prevención de Riesgos Laborales se debe indicar de nuevo (12) que no existen antecedentes sobre el control de THMs en trabajadores de piscinas cubiertas, siendo una población de alto riesgo por la exposición a THMs, además de otros agentes químicos relacionados que están presentes en estas instalaciones, como es el caso del cloro, los ácidos haloacéticos, los aldehídos, etc. Tampoco se

contempla en la legislación española el control de THMs en aguas de piscina, aun siendo los nadadores una población altamente expuesta. Por lo tanto, además de posibles medidas técnicas para reducir la presencia de estos compuestos, como la desinfección del agua con ozono o la filtración del agua para eliminar materia orgánica, se propone el control de THMs en el *aire alveolar* de las personas expuestas, en paralelo al *aire ambiental*, ya

que se trata de un índice representativo de la exposición a estos compuestos y su toma de muestra es simple y no invasiva. También se propone el uso de un método de análisis por desorción térmica, cromatografía de gases y espectrometría de masas, empleando Chromosorb 102 como material adsorbente, ya que se trata de un método simple, sensible y selectivo para la determinación de THMs en muestras de aire, tanto *ambiental* como *alveolar* de

los trabajadores y usuarios de piscinas cubiertas.

Agradecimientos

Este artículo ha sido subvencionado por el Proyecto UNI 00016/2006 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. ●

Bibliografía

- 1 C. Zwiener, S.D. Richardson. Analysis of disinfection by-products in drinking water by LC-MS and related MS techniques. *Trends in Anal. Chem.* 24 (2005) 613–621.
- 2 S.D. Richardson. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in Anal. Chem.* 22 (2003) 666–684.
- 3 Y.F. Xie. Disinfection by-product analysis in drinking water. *Am. Lab.* 32 (2000) 50–54.
- 4 Guidelines for safe recreational water environments. Vol. 2: Swimming pools and similar recreational water environments, 2006. *World Health Organization*. http://www.who.int/water_sanitation_health/bathing/srwe2full.pdf.
- 5 National swimming pool foundation home page. <http://www.nspf.org>.
- 6 H. Kim, J. Shim, S. Lee. Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere* 46 (2002) 123–130.
- 7 T. Glauner, F. Kunz, C. Zwiener, F.H. Frimmel. Elimination of swimming pool water disinfection by-products with advanced oxidation processes (AOP). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 33 (2005) 585–594.
- 8 S.D. Richardson. Drinking Water Disinfection By-products. In *The Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*; John Wiley & Sons: New York (USA) 1998; Vol. 3, pp. 1398–1421.
- 9 C. Zwiener, F.H. Frimmel. LC-MS analysis in the aquatic environment and in water treatment – a critical review. Part II: Applications for emerging contaminants and related pollutants, microorganisms and humic acids. *Anal. Bioanal. Chem.* 378 (2004) 862–874.
- 10 T. Glauner, C. Zwiener, P. Waldmann, F.H. Frimmel. Swimming pool water-fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents. *Water Res.* 39 (2005) 4494–4502.
- 11 B. Levesque, P. Ayotte, R. Tardif, G. Charest-Tardif, E. Dewailly, D. Prud'Homme, G. Gingras, S. Allaire, R.J. Lavoie. Evaluation of the health risk associated with exposure to chloroform in indoor swimming pools. *Toxicol. Environ. Health, Pt. A* 61 (2000) 225–235.
- 12 J. Caro, M. Gallego, A. Serrano, C. Baños, M. Silva. Evaluación de la exposición a trihalometanos en trabajadores de piscinas cubiertas. *Seguridad y Salud en el Trabajo* 41 (2007) 16–21.
- 13 C. Zwiener, S.D. Richardson, D.M. Marini, T. Grummt, T. Glauner, F.H. Frimmel. Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 363–372.
- 14 M.J. Nieuwenhuijsen, M.B. Toledano, P. Elliott. Uptake of chlorination disinfection by-products; a review and a discussion of its implications for exposure assessment in epidemiological studies. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 10 (2000) 586–599.
- 15 C.G. Graves, G.M. Matanoski, R.G. Tardiff. Weight of evidence for an association between adverse reproductive and developmental effects and exposure to disinfection by-products: a critical review. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 34 (2001) 103–124.
- 16 INSHT. Límites de exposición profesional para agentes químicos en España. Madrid, 2006.
- 17 RD 39/1997 de 17 de enero, por el que se aprueba el Reglamento de los Servicios de Prevención (BOE. nº 27, de 31/01/1997).
- 18 International Organization for Standardization, ISO 16017-1:2000 (E). Indoor, ambient and workplace air. Sampling and analysis of VOCs by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography.
- 19 J. Caro, M. Gallego. Development of a sensitive thermal desorption method for the determination of trihalomethanes in humid ambient and alveolar air. *Talanta* 76 (2008) 847–853.
- 20 US EPA Compendium Method TO-17. The determination of VOCs in ambient air using active sampling onto sorbent tubes.