

PROBLEMÁTICA ASOCIADA A LA PRESENCIA SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN EN AGUAS DEPURADAS, PRODUCTOS AGRÍCOLAS Y SUS TRANSFORMADOS



*Francisco J. Bermejo . AGROFOOD
Miguel Ayuso . CTNC
Ana Belén Morales . AGROFOOD*

INTRODUCCIÓN

La contribución de la desinfección del agua a la salud pública es un hecho reconocido de suma importancia en el siglo XX, pero también es verdad que la desinfección química ha ocasionado riesgos no deseados pero reales debidos a los subproductos generados al actuar y reaccionar los desinfectantes con determinadas sustancias presentes en el agua sometida a desinfección. Cada uno de los desinfectantes generalmente más empleados, como el cloro, dióxido de cloro, cloraminas y ozono, producen sus propios subproductos (SPD), (DBP en inglés), en el agua potable.

La clase y cantidad de subproductos depende de varios factores como son el tipo de desinfectante u oxidante empleado, cantidad y naturaleza de los precursores presentes en el agua, tiempo de contacto, dosis aplicada, temperatura, pH y concentración de bromuro presente. Esquemáticamente, la formación de subproductos de la desinfección es la siguiente:

Desinfectante + Precursores (Materia orgánica natural + Bromuros) -> Subpr. desinfección

Puesto que el cloro es el agente desinfectante más utilizado, los derivados orgánicos clorados que se generan en la cloración de aguas, principalmente superficiales, han sido

los más estudiados. La materia orgánica precursora de los subproductos de la cloración, son esencialmente los ácidos fúlvicos, ácidos húmicos, aminoácidos y nitrofenoles, que dan lugar a diferentes subproductos como los trihalometanos (THM's), ácidos haloacéticos, haloacetanitrilos, cloropicrina, clorofenoles y cloratos. Todos ellos están siendo muy cuestionados al atribuírseles distintos efectos, todos ellos perjudiciales para el ser humano. Y, además, la presencia de bromuro, que se encuentra en algunas aguas en concentraciones desde menos de 0,1 mg/L hasta sobrepasar 1,0 mg/L, puede alterar de forma importante la concentración de subproductos (THM) bromados, a los que se le atribuye mayores efectos cancerígenos que a sus análogos enteramente clorados.

Si bien es necesario tomar muy seriamente los problemas derivados de los subproductos de la desinfección, la correlación entre estos subproductos y ciertos riesgos para la salud hay que tomarla con prudencia, ya que intervienen otros muchos factores y a veces el hecho de que el agua tenga un elevado contenido en subproductos es una prueba de un mal tratamiento global del agua. Una eficaz coagulación-floculación, filtración y un replanteamiento del punto de aplicación del desinfectante, puede rebajar estos contenidos

elevados. No es imprescindible, por tanto, suprimir el cloro como desinfectante, sino someter el agua antes de la cloración al tratamiento más adecuado. De ahí la necesidad de un mayor número de estudios en esta temática.

1.1. PRESENCIA Y PROBLEMÁTICA DE LOS CLORATOS

Los cloratos pueden estar presentes en fertilizantes y procesos industriales, pero, además, el clorato es también una sustancia que se forma como subproducto del uso de desinfectantes a base de cloro en la transformación de alimentos y en el tratamiento del agua potable. Estos usos han dado lugar a la situación actual, en la que se detectan residuos de clorato en los alimentos y en las aguas.

El envejecimiento de soluciones de hipoclorito genera iones clorato, disminuyendo la concentración de cloro activo disponible. El hipoclorito (CLO) es inestable y sufre dos modos independientes de autodescomposición en solución. En un modo, se forman oxígeno (O₂) y cloruro (Cl⁻) mientras que, en el otro modo, se forman clorato (ClO₃⁻) y Cl⁻.

Así, el uso de agua en los diferentes procesos de las empresas agroalimentarias es una de las principales vías, si bien no es la única, de incorporación de cloratos a los productos elaborados. Por ello, entre 2014 y 2018, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria recopiló datos de seguimiento para investigar la presencia de residuos de clorato en los alimentos y en el agua potable. Dichos datos indicaron la presencia de residuos de clorato en niveles que, con frecuencia, superaban el LMR por defecto (0,01 mg/kg) y que los niveles variaban en función de la fuente y del producto.

Como conclusión, el estudio destaca que el clorato está mucho más extendido en los alimentos de lo que se pensaba, principalmente mediante el uso, desde hace décadas, de agua potable clorada en diversos procesos alimentarios a través de la cadena de suministro, así como por el uso de aditivos/ingredientes en el proceso que pueden generar cantidades de ppm de clorato como subproducto.

Esta preocupación ha llevado a que la presencia de cloratos se esté convirtiendo en una barrera comercial importante para la comercialización de productos frescos y transformados vegetales, lo cual afecta especialmente a los países del sur de Europa. Esto se debe a que, por un lado, son los países con mayor producción de frutas, hortalizas y, por otro lado, debido a que la climatología implica una mayor necesidad de utilizar desinfección. Hasta hace poco los países europeos establecían un límite máximo de residuo (LMR) de 0,01 mg/kg a todos los productos vegetales, a pesar de que los estudios oficiales concluyen que, incluso cuando se utilizan buenas prácticas, en la actualidad no es posible conseguir niveles de residuos de clorato conformes al actual LMR de 0,01 mg/kg como para residuos de fitosanitarios.

Porello en el año 2020 se ha elaborado un Reglamento Europeo: "REGLAMENTO (UE) 2020/749 DE LA COMISIÓN DE 4 de junio de 2020 que modifica el anexo III del Reglamento (CE) no 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de clorato en determinados productos". Este reglamento establece unos límites máximos de cloratos provisionales, hasta el año 2025 que serán revisados (entre 0,05 y 0,7 mg/Kg dependiendo del producto), donde el contenido de cloratos establecido como límite máximo excede en general al 0,01 mg/Kg que se estaba aplicando antes de la publicación de este Reglamento. En el caso de los alimentos transformados este Reglamento indica que para tener en cuenta la situación específica de los residuos de clorato, en los alimentos transformados que hayan estado en contacto con productos que contengan residuos de clorato o que contengan ingredientes con dichos residuos, por ejemplo, coadyuvantes tecnológicos o agua potable, utilizados de conformidad con sus respectivos requisitos legales, estas contribuciones adicionales de residuos de clorato deben tenerse en cuenta a la hora de determinar el contenido permitido de residuos de clorato en los productos alimenticios transformados.

1.2. AGUAS DEPURADAS Y REGENERADAS PARA SU REUTILIZACIÓN COMO AGUA DE RIEGO

En la Región de Murcia la reutilización de

las aguas depuradas es una obligación habida cuenta de su déficit hídrico. Hoy en día, la reutilización de las aguas regeneradas para su utilización en riego agrícola se rige por el RD 1620/2007. El cumplimiento de los parámetros de calidad establecidos en esta normativa junto con el resto de los requisitos exigidos para asegurar la calidad de las aguas regeneradas se ve asegurado hasta el momento con los sistemas de depuración y saneamiento con los que cuentan las EDAR.

Sin embargo, la UE ha incorporado nuevas medidas para garantizar el uso seguro de las aguas regeneradas para el riego agrícola, aumentando con ello también la confianza de la población en la práctica de la reutilización del agua. Para ello, ha desarrollado un nuevo Reglamento, en el que se establecen requisitos más estrictos en lo que respecta a la calidad del agua regenerada y a la supervisión de esa calidad, a fin de garantizar la protección del medio ambiente y de la salud humana y animal.

Así, el nuevo reglamento considera nuevos parámetros de calidad microbiológica como el contenido en esporas de *C. perfringens*, y en colifagos. Además, considera otros tipos de contaminantes, aunque a nivel informativo en una primera fase, como son la presencia de ciertos contaminantes emergentes y subproductos de desinfección, entre otros.

En este contexto, el objetivo general del trabajo realizado ha sido evaluar la presencia de cloratos y THM's en las distintas matrices que participan en la cadena de producción y procesado de los transformados vegetales: agua de suministro y proceso, agua depuradas reutilizadas y la materia prima vegetal procesada, y proponer medidas de minimización de formación de subproductos de desinfección y su transferencia a frutas, hortalizas y transformados vegetales.

2. METODOLOGÍA. MUESTRO Y ANALÍTICA

2.1. AGUA DE SUMINISTRO Y PROCESO

Se han llevado a cabo muestreos de agua de red empleada en las diferentes fases del procesado de frutas y hortalizas: lavado de materia prima, escaldado, líquido de gobierno, transporte, enfriado,

etc, etc. de distintas empresas de transformados vegetales de la Región de Murcia.

Se han analizado un total de 16 muestras correspondientes a 12 empresas de transformados vegetales y en distintas estaciones del año para asegura la representatividad de los resultados.

2.2. AGUAS DEPURADAS REUTILIZADAS

Se ha estudiado el contenido de subproductos de desinfección en cinco depuradoras que cloran sus aguas y que las ceden a comunidades de regantes de la Región de Murcia para su reutilización como agua de riego agrícola, realizado tres muestreos en cada depuradora y en diferentes épocas del año y muestreado las aguas de entrada y las aguas después del proceso de cloración realizado previo a su cesión a las comunidades de regantes.

2.3. MATERIA PRIMA VEGETAL PROCESADA

Se han recogido muestras de 15 productos procesado por

diferentes empresas agroalimentarias de la Región de Murcia para un total de 37 muestras, haciendo hincapié en el muestreo de los productos más importantes de la Región como son cítricos, melocotón y alcachofa. Cabe destacar que para la analítica de la fruta recepcionada se han tomado muestreos de diferentes lotes de fruta en cada una de las campañas, de forma que la muestra fuese lo más representativa posible.

2.4. PARÁMETROS ANALIZADOS

A las aguas muestreadas se les han determinado el contenido total de trihalometanos y los trihalometanos específicos: Cloroformo, Bromodiclorometano, Dibromoclorometano y Bromoformo; también se han analizado el contenido en Cloratos y el de Cloro residual con el fin de poder estudiar alguna relación entre estos parámetros. Por otro lado, a la materia vegetal se le ha determinado el contenido en Cloratos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 1, 2 y 3 se muestran los resultados analíticos para las aguas de suministro y proceso, aguas depuradas reutilizadas y materia prima vegetal.

Determinaciones	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6	M 7	M 8
Cloratos (mg/L)	0,075	0,033	0,055	< 0.01	0.24	0.025	< 0.01	0.08
Cloro total (mg/L)	0.65	0.26	0.15	0.46	0.65	< 0.1	0.18	0.26
Trihalometanos (ppb)	< 100	< 100	< 100	< 100	175	< 100	< 100	238
Cloroformo (ppb)	28	18	22	< 10	160	33	18	186
Bromodiclorometano (ppb)	< 10	< 10	< 10	< 10	15	< 10	< 10	33
Dibromoclorometano (ppb)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	19
Bromoformo (ppb)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Determinaciones	M 9	M 10	M 11	M 12	M 13	M 14	M 15	M 16
Cloratos (mg/L)	0.11	0.031	0.13	< 0.01	0.062	0.027	0.21	< 0.01
Cloro total (mg/L)	0.33	0.66	0.75	0.36	0.11	0.14	0.56	0.36
Trihalometanos (ppb)	< 100	< 100	< 100	< 100	223	< 100	< 100	< 100
Cloroformo (ppb)	28	18	68	< 10	186	35	21	< 10
Bromodiclorometano (ppb)	< 10	< 10	< 10	< 10	37	< 10	< 10	< 10
Dibromoclorometano (ppb)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Bromoformo (ppb)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10

Figura 1. Analíticas del agua de suministro y proceso

Como podemos observar en los resultados obtenidos en la Figura 1, casi todas las muestras de agua suministrada por la red de abastecimiento utilizadas para el procesado de frutas y hortalizas de las empresas de la Región de Murcia contienen cloratos que pueden transferirse a los alimentos procesados. Aunque el contenido de cloratos está en todas

las muestras analizadas por debajo de lo recomendado por la OMS de 0,7 mg/L, el uso de estas aguas en el procesado de frutas y hortalizas puede incorporar cloratos al producto final en contenidos significativos. En relación al contenido en THM's en general las aguas están por debajo de las 100 ppb que establece la normativa vigente, RD 140/2003 en el

que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Solo en tres muestras recogidas (y dos de ellas de la misma empresa) se supera este límite. También se observa que el cloroformo es el trihalometano más comúnmente formado durante la cloración.

Finalmente, no se encuentra una relación clara entre el

contenido en cloro total y el de cloratos. Tampoco con el contenido de THM's. Posiblemente esto es debido a que el parámetro más relacionable es la cantidad de cloro añadido y las condiciones de temperatura, presencia de precursores, tipo de almacenamiento del reactivo clorado (hipoclorito) y tiempo de envejecimiento del mismo, que como hemos visto está muy relacionado con el contenido en cloratos del hipoclorito.

PARÁMETRO	EDAR 1		EDAR 2		EDAR 3		EDAR 4		EDAR 5	
	ENTRADA	SALIDA CLORACIÓN	ENTRADA	SALIDA CLORACIÓN	ENTRADA	SALIDA CLORACIÓN	ENTRADA	SALIDA CLORACIÓN	ENTRADA	SALIDA CLORACIÓN
Cloratos (mg/L)	< 10	0,49	< 10	1,52	< 10	0,87	< 10	0,62	< 10	0,39
	< 10	0,82	< 10	0,49	< 10	0,39	< 10	1,16	< 10	1,01
	< 10	1,16	< 10	1,13	< 10	1,13	< 10	1,03	< 10	0,65
Trihalometanos totales (ppb)	< 100 (6,2)	< 100	< 100 (5,4)	< 100 (23,9)	< 100 (5,5)	< 100 (7,47)	< 100 (14,05)	< 100 (46,76)	< 100 (17,71)	125,5
	< 100	217,5	< 100	< 100 (98,38)	< 100 (1,2)	< 100 (3,7,0)	< 100 (3,7)	< 100 (27,23)	< 100 (25,59)	174,4
	< 100	< 100 (57,91)	< 100	109,76	< 100	< 100 (22,37)	< 100	< 100 (14,82)	< 100	103,8
Cloroformo (ppb)	6,2	18,5	3,3	18	5,5	3,24	6,38	30,95	8,53	41,3
	ND	95,25	ND	49,97	1,2	6,97	3,7	15,49	16,79	88,08
	ND	41,08	ND	61,77	ND	13,03	ND	9,42	6,6	36,5
Bromodiclorometano (ppb)	ND	8,9	2,1	14	ND	2,24	4,74	12,46	5,1	42,6
	ND	27,94	ND	31,64	ND	5,34	ND	7,04	8,8	57,08
	ND	17,75	ND	29,83	ND	5,46	ND	3,87	ND	41,4
Dibromodiclorometano (ppb)	ND	7,7	ND	7,7	ND	1,62	2,19	5,62	2,82	34,18
	ND	80,38	ND	14,68	ND	3,77	ND	4,15	ND	26,44
	ND	7,93	ND	16,67	ND	3,35	ND	1,53	ND	22,6
Bromoformo (ppb)	ND	2,16	ND	0,97	ND	0,37	0,74	0,72	1,26	7,43
	ND	14,26	ND	2,09	ND	0,92	ND	0,55	ND	2,81
	ND	1,15	ND	1,94	ND	0,53	ND	ND	ND	3,36

Figura 2. Análisis de aguas depuradas y cloradas de EDARs

De los resultados expuestos en la Figura 2 se puede indicar que, en primer lugar, en todas las depuradoras muestreadas las aguas de entrada están exentas de cloratos, siempre por debajo de 10 ppb y en general tampoco contienen trihalometanos en cantidades relevantes. En el caso de las muestras de aguas depuradas y cloradas sí que observamos cantidades relevantes de cloratos en la mayoría de ellas y de trihalometanos en todas ellas. Hay que considerar que el muestreo se ha realizado después de la fase de cloración y por tanto es lógico que aparezcan estos compuestos habida cuenta de las características de las aguas tratadas. Por una parte, son aguas que contienen una gran cantidad de precursores orgánicos y por tanto favorece la formación de trihalometanos y por la otra en todas las ocasiones el reactivo utilizado era el hipoclorito y por ello incorpora cloratos en el proceso de cloración. La cantidad de cloratos incorporada dependerá de la dosis de hipoclorito utilizada, que no era la

misma en todas las EDARs, de la gestión y almacenamiento del hipoclorito y del ciclo de uso del mismo.

Por otro lado, el contenido en THM's en general no es muy elevado en las aguas posteriores a la fase de cloración de las EDARs, suele ser también menor de 100 ppb, aunque con un contenido superior a las aguas de entrada de las EDARs. En una de las EDAR, la número 5, se observa en todos los muestreos un contenido mayor de THM's, aunque tampoco muy relevante, ya que en ningún caso se supera las 200 ppb. Hay que decir que el THM mayoritario es el cloroformo, que está incluido en el listado de sustancias prioritarias del Real Decreto 817/2015 con una concentración máxima admisible (CMA) - media anual (MA) de 2.5 µg/L, pero que no suponen un peligro para su incorporación a los productos agrícolas y por tanto a la cadena alimentaria.



Materia Prima	Cloratos mg/kg	Reglamento (UE) 2020/749	Materia Prima	Cloratos mg/kg	Reglamento (UE) 2020/749
		mg/kg			mg/kg
Ajo	0,037	0.7	Mandarina 1	0.032	
Albaricoque	0,024		Mandarina 2	< 0.01	0.05
Albaricoque	< 0.01	0.05	Mandarina 3	< 0.01	
Albaricoque	< 0.01		Melocotón 1	< 0.01	
Alcachofa 1	0.016		Melocotón 2	< 0.01	0.05
Alcachofa 2	< 0.01	0.25	Melocotón 3	0,012	
Alcachofa 3	< 0.01		Melocotón 4	< 0.01	
Alcachofa 4	< 0.01		Naranja	0.042	0.05
Almendra 1	0.018		Naranja	< 0.01	
Almendra 2	< 0.01	0.1	Pera	0,033	0.05
Almendra 3	< 0.01		Pera	< 0.01	
Brócoli	< 0.01		Pimiento 1	0,02	
Brócoli	0.51	0.4	Pimiento 2	< 0.01	0.3
Brócoli	0.073		Pimiento 3	< 0.01	
Cebolla	0,23	0.5	Tomate 1	< 0.01	0.1
Fresa 1	0,015	0.05	Tomate 2	< 0.01	
Fresa 2	< 0.01		Zanahoria	< 0.01	0.15
Limón 1	< 0.01				
Limón 2	0.016	0.05			
Limón 3	< 0.01				

Figura 3. Análisis de cloratos de diferentes frutas y hortalizas utilizadas en la industria agroalimentaria de la Región de Murcia



Por último, en la Figura 3 podemos observar que el valor más frecuente es el de < 0.01 mg/Kg de clorato, pero el 35 % de las muestras recogidas y analizadas contienen cloratos. Es importante destacar que en las muestras que han dado positivo en el contenido de cloratos, estos, en todos los casos, están por debajo de lo regulado por la Unión Europea con el Reglamento (UE) 2020/749.

En todo caso, la utilización de estas materias primas en la industria de transformados vegetales dará como consecuencia que algunos de los productos elaborados contengan cloratos por encima de 0.01 mg/Kg, que es el límite que se ha venido utilizando por parte de algunos países europeos como límite para poder comercializar estos productos en sus territorios, suponiendo este hecho una barrera comercial importante.

4. CONCLUSIONES

En este estudio se han obtenido las siguientes conclusiones:

- La presencia de trihalometanos y cloratos es las aguas cloradas está demostrada, tanto en las aguas de consumo como, en mayor medida, en las aguas depuradas destinadas a riego agrícola.
- En las aguas de consumo el contenido en trihalometanos no suele ser muy significativo y en general está por debajo de los 100 µg/L que establece la normativa vigente (RD 140/2003).
- En las aguas residuales regeneradas y cloradas para su reutilización agrícola tampoco el contenido de THM's es muy elevado, aunque mayor que en las aguas de consumo debido a las características propias de estas aguas: alto contenido en precursores, mayores dosis de cloro, etc.

- Es muy frecuente la presencia de cloratos en pequeñas cantidades en las aguas suministradas por la red de abastecimiento y utilizadas para el procesamiento de frutas y hortalizas de las empresas de la Región de Murcia.
- En el caso de aguas regeneradas y cloradas la presencia de cloratos es más habitual.
- El uso de aguas cloradas es una de las principales fuentes de entrada de subproductos de desinfección, en particular de cloratos, a la cadena alimentaria.
- El análisis de las materias primas de frutas y hortalizas ponen de manifiesto que un porcentaje relevante de los mismos pueden contener cloratos, a pesar de las buenas prácticas agrícolas.

5. PROPUESTA DE MEDIDAS DE MINIMIZACIÓN DE FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN Y SU TRANSFERENCIA A FRUTAS, HORTALIZAS Y TRANSFORMADOS VEGETALES.

Las acciones que se pueden realizar para intentar reducir al máximo la formación de subproductos de desinfección pueden ser:

- 1) Los precursores pueden reducirse en el proceso de tratamiento con la aplicación de fases de coagulación-floculación previas a la cloración.
- 2) Ajustar durante la cloración el valor del pH lo más próximo a 7 y no a pH más altos
- 3) Definir la dosis de cloro y tiempo de contacto de forma que, en base a las necesidades bactericidas del agua y tras su reacción Cloro-Amonio (Cl-NH₄)
- 4) Sustituir el uso de cloro como reactivo de desinfección, caso en el cual destacan otros como el dióxido de cloro, el ozono o las cloraminas.
- 5) Gestionar adecuadamente la compra y el almacenamiento del hipoclorito utilizado para la cloración con el fin de minimizar el tiempo de almacenamiento del mismo. De esta manera reducimos la formación de cloratos y su incorporación al agua.
- 6) Almacenar el hipoclorito el menor tiempo posible y en condiciones de sombra y de menor temperatura.

5.1. Listado de mejores tecnologías con el objetivo de minimizar la formación de subproductos de desinfección o su transferencia a la cadena alimentaria.

- Filtros de carbón Activo
- La ozonización
- La irradiación UV
- Fotocatálisis
- Tratamiento por filtración con membranas

Actuación con apoyo financiero de las Ayudas destinadas a la contratación de personas con titulación en formación profesional de grado superior (Convocatoria 2019), por parte de la Consejería de Empleo, Investigación y Universidades de la Región de Murcia. Expediente: 2119SAE00008. Financiación del 80% del Fondo Social Europeo

