

Caracterización de compuestos orgánicos volátiles en el aire de instalaciones de piscinas

Caracterização de compostos orgânicos voláteis no ar de instalações de piscinas

Characterization of Volatile Organic Compounds in the Air of Swimming Pool Installations

Leire Martínez Etxebarria¹, Angélica Blanco Cascon², Vanesa Hernández Bayon³, Guillermo Azkorra Zugazaba⁴, Ibon Tamayo-Uria⁵, Jon Álvarez Uriarte⁶

^{1,4}Técnico de Salud Pública. Subdirección de Salud Pública de Bizkaia. Bilbao. Bizkaia.

^{2,3} Investigador. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Leioa, Bizkaia.

⁵ Investigador postdoctorado. Departamento de Estadística. Universidad de Harvard. Boston, Estados Unidos.

⁶ Responsable de Unidad de análisis físico-químicos. Laboratorio de Salud Pública de Bizkaia. Parque Tecnológico-Ibaizabal Bidea.

Cita: Martínez Etxebarria L, Blanco Cascon A, Hernández Bayon V, Azkorra Zugazaba G, Tamayo-Uria I, Álvarez Uriarte J. Caracterización de compuestos orgánicos volátiles en el aire de instalaciones de piscinas. Rev. salud ambient. 2019; 19(1):32-41.

Recibido: 3 de diciembre de 2018. **Aceptado:** 11 de febrero de 2019. **Publicado:** 15 de junio de 2019.

Autor para correspondencia: Leire Martínez Etxebarria.

Correo e: l-martinezechevarria@euskadi.eus

Subdirección de Salud Pública de Bizkaia. Alameda Recalde 39 A, 3º planta. 48008 Bilbao. Bizkaia. España.

Financiación: Este grupo no ha contado con ningún tipo de financiación para el desarrollo de su trabajo.

Declaración de conflicto de intereses: Los autores declaran que no existen conflictos de intereses que hayan influido en la realización y la preparación de este trabajo.

Declaraciones de autoría: Todos los autores contribuyeron al diseño del estudio y la redacción del artículo. Asimismo todos los autores aprobaron la versión final.

Resumen

Con el objetivo de proteger la salud de los usuarios, dentro del programa de vigilancia de las instalaciones de piscinas, se planteó la realización de un estudio para determinar la exposición de las personas usuarias a los subproductos de la desinfección del agua, vía inhalatoria. Para llevar a cabo esta actividad el primer paso fue realizar un protocolo de muestreo del aire interior de las instalaciones, incluye la medición de otros factores ambientales como son, temperatura, humedad relativa, niveles de dióxido de carbono y número de usuarios. Determinar la presencia y nivel de contaminantes en el aire y validar los métodos, el instrumental y la toma de muestras ha dado como resultado la detección de 38 compuestos orgánicos volátiles, de los cuales los trihalometanos y los compuestos orgánicos volátiles aromáticos se analizan con más detalle, dados sus efectos perjudiciales en salud. Los niveles detectados no superan los valores límite de exposición o los de referencia. Por último, se realizó un modelo multivariante para valorar la importancia de algunos factores, y se comprobó que a mayor número de usuarios y a menor humedad relativa, se producía una mayor concentración en el aire ambiental de los productos de la desinfección.

Palabras clave: piscina; trihalometanos; compuestos orgánicos volátiles; aire; ambiente; dióxido de carbono; cloroformo; benceno.

Resumo

Com o objetivo de proteger a saúde dos utilizadores, no âmbito do programa de vigilância das instalações de piscinas, realizou-se um estudo para determinar a exposição dos utilizadores, por via respiratória, aos subprodutos de desinfeção da água. Para levar a cabo esta atividade o primeiro passo foi estabelecer um protocolo de amostragem de ar interior das instalações, incluindo a medição de outros fatores ambientais como temperatura, humidade relativa, nível de dióxido de carbono e número de utilizadores. As análises realizadas identificaram 38 compostos orgânicos voláteis, dos quais os trihalometanos e os compostos orgânicos voláteis aromáticos foram analisados de forma mais detalhada, atendendo aos seus efeitos prejudiciais na saúde. Os níveis detetados não ultrapassam os valores limite ou de referência, de exposição. Por último, foi efetuada uma análise num

modelo multivariado para avaliar a importância de alguns fatores, verificando-se que, quanto maior o número de usuários e menor a humidade relativa, maior a concentração no ar ambiente dos produtos de desinfecção.

Palavras-chave: piscina; trihalometanos; compostos orgânicos voláteis; ar; meio ambiente; dióxido de carbono; clorofórmio; benzeno.

Abstract

We studied inhalation exposure to by products of water disinfection chemicals used in swimming pool facilities. Our methods included sampling indoor air and measuring independent factors such as temperature, relative humidity, carbon dioxide levels, and the number of users. We quantified concentrations of 38 volatile organic compounds, including trihalomethanes and aromatic volatile organic compounds known to be harmful. The levels detected did not exceed allowable exposure values. A multivariate analysis of the independent factors showed that increasing numbers of users and lower relative humidities are related to greater concentrations of measured compounds in the air.

Keywords: swimming pool; trihalomethanes; volatile organic compounds; air; ambient; carbon dioxide; chloroform; benzene.

INTRODUCCIÓN

El uso de instalaciones de piscinas es una actividad que ha ido aumentando en las últimas tres décadas y junto a una proliferación de balnearios urbanos, SPA o *jacuzzi*, puede suponer un riesgo asociado a la acumulación de subproductos de la desinfección debido a su confinamiento, que puede verse potenciado por una deficiente renovación de aire¹.

Las instalaciones de piscinas utilizan desinfectantes para disminuir el riesgo microbiológico del agua. El cloro es el producto más comúnmente utilizado, por su versatilidad, eficacia, precio y efecto desinfectante residual. Sin embargo, la cloración tiene alguna desventaja, como es la formación de subproductos de la desinfección (SPD) cuando el cloro reacciona con materia orgánica que aportan los bañistas^{1,2}.

Entre los SPD se encuentran los trihalometanos (THM) y, en concentraciones inferiores, los ácidos haloacéticos o las halocetonas, además de compuestos inorgánicos como las cloraminas. Todos estos SPD se volatilizan en mayor o menor medida y pasan a la atmósfera de las instalaciones cubiertas en forma de gas o como pequeñas gotas. Su concentración en el aire interior de estas instalaciones se ha asociado con las características fisicoquímicas del agua de baño, la temperatura y la humedad relativa del ambiente, el funcionamiento de los sistemas de ventilación o el número de bañistas³.

Existe evidencia en la literatura que relaciona la presencia de los THM con efectos negativos para la salud por vía cutánea, por contacto directo con el agua, también vía oral, por descuidos y pequeños tragos, y

vía aerógena, ya que el agua del vaso está en constante evaporación y con ellos ciertos subproductos volátiles de la desinfección que se respira en el ambiente de las piscinas⁴.

Los THM, cloroformo (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHClBr_2), y bromoformo (CHBr_3), son los productos de la desinfección más comunes y el cloroformo el más abundante. Los efectos adversos para la salud con los que se han asociado los THM, principalmente el cloroformo, son diversos e incluyen desde el cáncer de vejiga hasta efectos adversos en la reproducción⁵. Los estudios sobre el cáncer de vejiga encuentran un incremento del riesgo debido a largas exposiciones a los THM (más de 30 años) aunque los resultados no son siempre significativos.

Por otro lado, la exposición a SPD de naturaleza inorgánica, como las cloraminas (fundamentalmente la tricloramina), se ha asociado con efectos irritantes agudos en los ojos, la nariz y la garganta en personas expuestas al aire ambiental de piscinas. También se han descrito efectos respiratorios crónicos, como la hipersensibilidad bronquial permanente y el asma, tampoco de forma consistente^{5,6}.

El Reglamento (CE) nº 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, clasifica al cloroformo como carcinogénico categoría 2, sustancias cuyos posibles efectos carcinogénicos en el hombre son preocupantes, pero de las que no se dispone de información suficiente para realizar una evaluación satisfactoria. Hay algunas pruebas procedentes de análisis con animales, pero resultan insuficientes para incluirlas en la segunda categoría⁷.

La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) clasifica el cloroformo y el bromodichlorometano como posibles carcinógenos para los humanos en ciertas condiciones de exposición, esto quiere decir, que a pesar de que existen indicios de su efecto carcinogénico en animales de experimentación, la evidencia es limitada en humanos^{8,9}. La Agencia de protección del medio ambiente de los Estados Unidos (EPA) clasifica al cloroformo, bromoformo y bromodichlorometano como B2, lo que implica que la evidencia en humanos, si existe, es insuficiente, pero la evidencia en animales es suficiente para considerarlos carcinogénicos¹⁰⁻¹³.

Los estudios de toxicidad de THM son más numerosos en estudios de agua clorada, y existen recomendaciones y límites legales¹⁴⁻¹⁶ (tabla 1). En el aire, sin embargo, los valores normativos o, en su defecto, los niveles de referencia que se han encontrado han sido en ámbitos de exposición laboral como son, el Instituto de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)¹⁷, el Instituto Nacional para el Medio Ambiente Industrial y Riesgos de Francia (INERIS)^{18,19} y la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional de Estados Unidos (OSHA)²⁰. El valor toxicológico más estricto corresponde al instituto francés INERIS, que realizó una evaluación de riesgos teórica en el año 2006¹⁹.

Tabla 1. Valores máximos aceptados de THM

	CHCl ₃		CHBrCl ₂		CHBr ₂ Cl		CHBr ₃		Total THM	
	agua ^a	aire	agua ^a	aire	agua ^a	aire	agua ^a	aire	agua ^a	aire
WHO	300	-	60	-	100	-	100	-	-	-
Europa	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
US-EPS	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-
Canadá	-	-	16	-	-	-	-	-	100	-
INSHT ^c		^b 10 mg m ⁻³							^b 5 mg m ⁻³	
INERIS ^d		63 µg m ⁻³								
OSHA ^e		^b 250 mg m ⁻³							^b 0,5 ppm	

^a µg L⁻¹.

^b VLA-ED Valor límite ambiental-Exposición Diaria. Exposición inhalatoria durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas a la semana durante toda su vida laboral y en la que la mayoría de los trabajadores no sufrirán efectos adversos en su salud.

^c Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España.

^d Instituto Nacional para el Medio Ambiente Industrial y Riesgos de Francia (el valor es el VTR; Valor tóxico de referencia).

^e Administración de Salud y Seguridad Ocupacional de Estados Unidos.

El objetivo de este trabajo, es describir la metodología empleada y resultados obtenidos, en la exposición de las personas usuarias a los subproductos de la desinfección del agua de las instalaciones de piscinas cubiertas, vía inhalatoria, marcado también como objetivo en el programa de piscinas 2014 de la Dirección de Salud Pública del Gobierno Vasco. Como primer paso se diseñó un protocolo de muestreo del aire interior de las instalaciones cubiertas para determinar la concentración de los subproductos de la desinfección (SPD), determinar la presencia y nivel de contaminantes en el aire (gran cantidad de sustancias químicas aportadas por la desinfección del agua, limpieza de superficies, aire de renovación, etc.) y validar los métodos, el instrumental y la toma de muestras (variabilidad y representatividad). Por último, se realizó un modelo multivariante.

MATERIALES Y MÉTODOS

1. ÁREA DE ESTUDIO

Este estudio se inicia en la instalación de la piscina cubierta del municipio de Leioa (Bizkaia). Las características de esta instalación: ubicación, condiciones de accesibilidad, horario continuo del uso instalaciones, autocontrol higiénico-sanitario correcto implantado, la hace adecuada para monitorizar nuestra metodología, y tras verificar la buena disposición de sus responsables, arrancamos el estudio en esta instalación, subrayando que no se ha observado ninguna incidencia de funcionamiento. Forma parte de un proyecto más amplio para el que se han elegido instalaciones de piscinas cubiertas en función de los riesgos potenciales (por deficiencias constatadas del sistema de renovación de aire o problemas de irritación de vías aéreas referidas por usuarios).

La instalación forma parte del centro comercial "Artea", se sitúa en la Zona Alta del Barrio de Peruri. Hydra Artea se rodea de otros establecimientos comerciales y de una gasolinera. Dispone de 2000 m² de instalaciones deportivas: sala de fitness, piscina, SPA, pista de padel y además cafetería y restaurante. Las instalaciones de piscinas constan de 1 vaso polivalente de 235 m² de superficie de lámina de agua y 2 SPA de 2,35 m y 2,95 m de diámetro. Los tres vasos están ubicados en el mismo habitáculo. El volumen de agua de cada vaso es 295 m³ para el vaso polivalente y 3,6 m³ para los SPA.

Los productos químicos utilizados en la instalación son: hipoclorito sódico (desinfectante del agua de los vasos: en concentración 13 % de hipoclorito sódico²¹, ácido sulfúrico (corrector de pH del agua de los vasos) y sulfato de aluminio (floculante) todos comercializados por ACIDEKA; la dosificación del desinfectante es automática y con analizador en continuo, con niveles de consigna 0,7 mg/L y 1,5 mg/L; además, está controlada telemáticamente por la empresa HIDROCONTROL como responsables del autocontrol higiénico-sanitario de la instalación. Los productos de limpieza de la instalación son: n° 77, DEMAZUL, AC 101, REGRASS y BD 404 (comercializados por DEMASA) y lejía doméstica (35 g/L a 40 g/L de cloro libre)²².

2. MUESTREO

El muestreo de aire se realizó entre el 10 de octubre y el 13 de diciembre del año 2013. Los días de muestreo fueron cuatro y se realizaron de forma aleatoria a la disponibilidad del aparataje de medida, en horarios de apertura al público entre 8:40 h y 16:20 h, con usuarios y personal de la instalación. Para la determinación de COV en el aire de las piscinas se muestreó en el borde del vaso polivalente, en un punto del andén con menor paso de usuarios, junto a la salida exterior próxima a la estación de servicio de carburantes. 13 de 16 muestras se tomaron a nivel de la zona de respiración de los nadadores (10 - 20 cm en relación superficie del agua) y 3 de las 16 muestras se tomaron en zona de respiración del personal de la instalación (110 - 120 cm de la lámina del agua).

El instrumental utilizado para la toma de muestras fue una bomba portátil (Xitech) a un caudal de 330 mL/min, durante 15 minutos, salvo para dos muestras que con el mismo caudal se mantuvo 30 minutos, al objeto de determinar si existían diferencias en los resultados. Para la determinación del CO₂, T_a y HR del aire en continuo, se utilizó el AEROQUAL, sistema de sensores ópticos de tecnología Analítica GSS (Technologies®) que permite analizar simultáneamente los tres parámetros. La información es recogida cada dos minutos y los datos obtenidos se almacenan en una tarjeta de memoria tipo SD que puede exportarse a MS Excel para facilitar su tratamiento analítico posterior.

También se registró el número de bañistas coincidentes con el muestreo.

Previamente a la toma de muestras, todos los tubos se acondicionaron a 300 °C haciendo pasar una corriente de helio a una velocidad de flujo de 40 mL/min durante 30 minutos. Posteriormente se analizaron para certificar que no había contaminantes.

3. ANÁLISIS INSTRUMENTAL

En este estudio la captación se ha realizado sobre tubos de absorción con posterior desorción térmica. La técnica analítica utilizada para la separación y detección es la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas, se obtiene un amplio listado de compuestos²³.

El patrón estándar de compuestos orgánicos volátiles (COV) utilizado es VOA Megamix 524,2 de Restek con una pureza no inferior al 97 %. Los tubos de absorción constan de tres absorbentes (60:80 mesh Tenax-TA / Carboxen 1000 / Carboxisieve S11 de 4-1/2" x 4 mm ID) y la trampa de desorción-focalización es de igual composición (Vocarb 3000 de 11,5 cm x 1/8") ambos de CDS Analytical (Oxford, PA, USA).

El análisis de COV se realizó mediante desorción térmica ACEM 9300 (CDS Analytical, Oxford, PA, USA) junto con cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas Agilent 5975T (Agilent Technologies, Santa Clara USA).

El tubo de muestra es desorbido durante 5 min a 300 °C para su posterior focalización a la trampa y pasa a la línea de transferencia con una corriente de helio de 30 mL/min hasta el sistema CG-MS.

El CG-MS está provisto de una columna LTM (DB-VRX 20 m x 180 µm x 1,0 µm) con flujo de 1 mL/min de helio y una rampa de temperatura inicial de 45 °C (1 min) hasta 190 °C (4,8 min) y una última temperatura de 250 °C (1 min) seguido de un PostRun de 25 °C (2 min). En estas condiciones, es posible separar COV de C3-C11 en 8,8 min.

La metodología está validada para 172 compuestos en rango de masas de 33 a 300 u.m.a. La identificación cualitativa de los compuestos de interés está basada en los tiempos de retención, el ion target, tres iones cualificadores y un Software de Deconvolución (DRS) para los picos cromatográficos superpuestos. La cuantificación de muestras se realiza con un patrón externo. Para el caso de compuestos cuyo patrón no se posea, se emplea el método de SemiQuant para una estimación del contenido en la muestra. El límite de cuantificación es de 0,1 µg/m³. Para el aseguramiento de la calidad se inyecta periódicamente muestras de blancos y muestras de concentración conocida²⁴.

4. ANÁLISIS MULTIVARIANTE

Para analizar la importancia que pueden llegar a tener los factores independientes en la concentración de los diferentes compuestos se llevó a cabo un modelo multivariante mediante un modelo lineal generalizado (GLM) con una función logarítmica²⁵. Las covariables independientes fueron el tiempo de muestreo, la concentración de CO₂, el número de usuarios, la temperatura y la humedad relativa. En primer lugar, se testaron las covariables mediante modelos bivariantes y posteriormente se introdujeron los significativos en el modelo multivariante mediante *stepwise fashion*. Los mejores modelos se seleccionaron en base al Akaike Information Criterio (AIC). Una vez seleccionado el mejor modelo se testó la distribución de los residuos mediante el test de Kolmogorov-Smirnov.

RESULTADOS

La tabla 2 muestra los datos de los THM (al ser los subproductos de la desinfección más comunes) y los factores que recoge la bibliografía que pueden modificar su concentración en aire, como son la temperatura y la humedad relativa del ambiente, el CO₂ o el número de bañistas.

En 8 de las 16 muestras, en las mediciones de CO₂ no obtuvimos registros por no quedar registrados en la tarjeta de memoria del AEROQUAL por motivos que desconocemos.

De los 172 compuestos para los que la metodología está validada, se obtuvieron 38 sustancias por encima del límite de cuantificación, 0,1 µg/m³. La tabla 3 corresponde a los COV que han aparecido.

Tabla 2. Resultados de THM y valores ambientales

Fecha	Hora	Tiempo muestreo	Ref. Muestra	CO ₂ (ppmv)	Nº usuario	Tª (°C)	HR (%)	CHCl ₃ (µg/m ³)	CHBrCl ₂ (µg/m ³)	CHBr ₂ Cl (µg/m ³)	CHBr ₃ (µg/m ³)
1-10-13	10:15	15 min	1 S		6			7,97	1,98	0,50	<0,1
1-10-13	12:15	15 min	2 S		27	28,2	65 %	12,37	1,07	0,26	<0,1
1-10-13	14:15	30 min	3 S		2	27,9	70 %	<0,1	0,90	0,22	<0,1
1-10-13	16:15	30 min	4 S		2	29,1	68 %	5,98	1,63	0,19	<0,1
9-12-13	11:25	15 min	5 S		17	26	61 %	55,19	13,04	3,31	<0,1
9-12-13	13:30	15 min	6 S		6	27	56 %	27,34	6,25	1,53	<0,1
9-12-13	16:00	15 min	7 S		6	26,6	52 %	29,45	7,17	1,80	<0,1
9-12-13	16:20	15 min	8 A		2	26,8	52 %	21,50	4,99	1,28	<0,1
11-12-13	10:05	15 min	9 S	185	22	27	44 %	43,58	9,46	2,50	<0,1
11-12-13	10:32	15 min	10 A	176	29	28	45 %	39,98	8,53	2,28	<0,1
11-12-13	12:07	15 min	11 S	136	3	30,4	45 %	30,54	6,29	1,61	<0,1
11-12-13	13:40	15 min	12 S	119	2	30,6	40,6 %	18,50	3,94	0,99	<0,1
13-12-13	8:40	15 min	3 S	142	8	29,2	47 %	45,00	9,47	2,61	<0,1
13-12-13	9:40	15 min	14 S	176	13	29,7	47,6 %	55,46	11,33	3,00	0,22
13-12-13	10:15	15 min	15 A	179	30	29,7	46,4 %	50,53	10,37	2,57	<0,1
13-12-13	10:43	15 min	16 S	199	27	29,7	49,4 %	69,57	14,22	3,65	<0,1
Promedio ± Intervalo Confianza 95 %				164±19,3	13±5,3	28,39±0,75	53±0,04	32,06±9,95	6,91±2,09	1,77±0,55	0,06±0,02
Desviación estándar (SD)				27,95	10,91	1,48	0,09	20,31	4,27	1,13	0,04

Las líneas en gris claro son tomas de muestras a diferentes alturas; y en líneas enmarcadas son muestreos con un tiempo de muestreo de 30 min, ya que el resto se recogió en 15 min.

La tabla se ha subdividido en tres partes. En primer lugar, los COV más frecuentes que son los que aparecen en todas las muestras. En segunda posición se presentan los resultados de los COV

aromáticos, ya que por su toxicidad merecen una mención especial. En último lugar otros COV detectados en este estudio, y que completan las 38 sustancias.

Tabla 3. Compuestos orgánicos volátiles detectados (con valores superiores a 0,1 µg/m³)

Nombre compuestos orgánicos volátiles más frecuentes	Familia	Media µg/m ³	Nº CAS	VLA-ED mg/m ³	Clasificación IARC ^b
Cloroformo	Halogenados	34,20±15,99	67-66-3	10	2B
Bromodichlorometano	Halogenados	6,91±3,53	75-27-4		2B
Dibromoclorometano	Halogenados	1,77±0,95	124-48-1		3
Bromoformo	Halogenados	0,22±0	75-25-2	5	3
2-propanol	Alcoholes	412,24±183,21	67-63-0	500	3
Acetona ¹	Cetona	121,64±21,98	67-64-1	1210	
2-butanone (MEK)	Cetona	3,87±0,90			
Acetofenona	Cetona	7,98±2,46	98-86-2	50	
2-metil-pentano	Alcanos/alquenos	3,89±2,06			
Butano, 2-metil-	Alcanos/alquenos	3,55±3,47			
Tolueno	Aromáticos	2,38±0,69	108-88-3	192	3
m-Xileno	Aromáticos	0,58±0,18	108-38-3	221	3
1,3,5-Trimetilbenceno	Aromáticos	0,31±0,11			
Limoneno	Ciclos	1,03±0,82			

Nombre compuestos orgánicos volátiles aromáticos	Familia	Media µg/m ³	Nº CAS	VLA-ED mg/m ³	Clasificación IARC ^b	R. 1272/2008
Benceno	Aromático	2,20±0,75	71-43-2	3,25	1 ^a	1A
Tolueno	Aromático	2,38±0,69	108-88-3	192	3 ^b	
Etilbenceno	Aromático	0,41±0,08	100-41-4	441	2B ^c	
Meta-Xileno	Aromático	0,58±0,16	108-38-3	221	3 ^b	
Estireno	Aromático	0,36±0,11	100-42-5	86	2B ^d	
Orto-Xileno	Aromático	0,29±0,04	95-47-6	221	3 ^b	
Fenol	Aromático	0,55±0,05	108-95-2	8	3 ^b	
1,3,5-Trimetilbenceno	Aromático	0,31±0,11				
Naftaleno	Aromático	0,18±0,06	91-20-3	53	2B ^d	2
m-etiltolueno	Aromático	1,13±0,15				

Compuestos orgánicos volátiles menos frecuentes	Familia	Media µg/m ³
Diclorodifluorometano	Halogenados	3,09
Diclorometano	Halogenados	1,61
Tetracloroetano	Halogenados	0,28
n-hexano	Alcanos/alquenos	1,41
Metilciclopentano	Alcanos/alquenos	1,42
2,2,4-trimetilpentano	Alcanos/alquenos	3,59
n-octano	Alcanos/alquenos	1,81
3-metil-octano	Alcanos/alquenos	0,29
n-nonano	Alcanos/alquenos	0,24
n-decano	Alcanos/alquenos	0,49
n-undecano	Alcanos/alquenos	0,72
Metilciclohexano	Alcanos/alquenos	0,43
Ácido acético	Ácidos	2,99
Etil acetato	Ester	1,01
n-butil acetato	Ester	0,63
alfa-pineno	Ciclos	1,04
beta-pineno	Ciclos	0,18

¹Solo se detectó en un muestreo; el resto aparecieron en todas las muestras. ^aVol. 29, Supl. 7; 1987. ^bVol. 47, Vol. 71; 1999. ^cVol. 77; 2000. ^dVol. 60, 82; 2002.

Los COV más frecuentes son los que aparecen en todas las muestras. La acetona sólo se detectó en cuatro tomas en el mismo día, se incluye con los frecuentes dada su elevada concentración.

Se han incluido otros COV detectados en este estudio, y que completan las 38 de las 172 sustancias para las que la técnica analítica está validada. Estos compuestos aparecen únicamente en uno de los 16 muestreos y en concentraciones bajas. Si bien hemos decidido incluirlos como información de concentraciones de sustancias para próximos estudios que se hagan en este campo.

Según los resultados, la concentración de THM en el aire está correlacionada con la concentración de THM del agua³. La concentración en el agua es directamente proporcional a la concentración de materia orgánica (en este caso mayor número de usuarios) y a la concentración de cloro libre.

El CO₂ ha mostrado una correlación muy alta con la presencia de usuarios. Como se puede ver en la tabla 4.

Tabla 4. Correlación entre los factores independientes

	Hora	CO ₂	Nº usuarios	Tª	HR
Hora	1	-0,58	-0,52	0,59	-0,64
CO ₂		1	0,88	-0,53	0,62
Nº usuarios			1	-0,54	0,39
Tª				1	0,01
HR					1

La mayoría de los componentes tiene alguna influencia en las concentraciones excepto la temperatura y la altura a la que se mide que parecen no influir en ninguno de ellos (tabla 5). El bromoformo tampoco parece estar influenciado por ninguno de los factores.

Tabla 5. Resultado de los modelos bivariantes y multivariantes con sus correspondientes p valores. a) En negrita los casos de p-valores < 0,20. b) valor de beta y p-valor entre paréntesis

		Hora	Tiempo	Altura	Nº Usuarios	Tª	HR
A	Cloroformo	0,0188	0,0248	0,6347	0,0163	0,7032	0,0137
	Bromodichlorometano	0,0359	0,0407	0,6535	0,0405	0,9660	0,0207
	Dibromoclorometano	0,0244	0,0314	0,6576	0,0407	0,9591	0,0157
	Bromoformo	0,3825	0,7192	0,6472	0,9731	0,3574	0,5770

		Hora	Tiempo	Altura	Nº usuarios	Tª	HR	R2	p-value
B	Cloroformo	-	-	11,0 (0,29)	0,9(0,02)	-	-114,8 (0,02)	51,29	0,008
	Bromodichlorometano	-	-	2,5 (0,3)	0,17 (0,06)	-0,71 (0,29)	-28 (0,02)	39,61	0,040
	Dibromoclorometano	-0,2(0,05)	-	-	-	-0,2 (0,18)	-6,6 (0,02)	46,31	0,014
	Bromoformo	-	-	-	-	-	-	-	-

Según los modelos multivariantes la concentración de THM es inversamente proporcional a la HR. Todos los modelos analizados para los THM (excepto bromoformo), consiguen representar casi la mitad de la variabilidad, y en todos los casos el nivel de significación se ha mantenido por debajo de 0,05.

DISCUSIÓN

Los valores obtenidos de THM en esta instalación no sobrepasan los valores máximos recomendados encontrados en la bibliografía (tabla 1); excepto con el

valor teórico del cloroformo aportado por INERIS, que ha sido superado por una muestra y por poco margen. Aun así parece interesante como valor de referencia más restrictivo.

Los valores obtenidos en este ensayo están en consonancia con los valores obtenidos en otros estudios previos en relación a las concentraciones de THM^{1,4}.

De los resultados (tabla 3), hay que destacar que el 2-propanol (en negrita) aparece en todos los muestreos y con la mayor concentración de todos los detectados.

Tabla 6. Medias y rangos de THM en concentraciones de aire ($\mu\text{g m}^{-3}$) de varias piscinas cubiertas en otros estudios publicados

Biocida	n	CHCl ₃		CHBrCl ₂		CHBr ₂ Cl		CHBr ₃		Referencia
		Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	
Cl	18	213	66-650	nd		nd		nd		Aggazzotti et ál. (1995)
Cl	4	170±27	140-200	20±4,1	16-24	11±2,1	9,0-14	0,2	0,2	Aggazzotti et ál. (1998)
Cl	5	46±19		8,7±5,1		3,1±2,3		0,8		Fantuzzi et ál. (2001)
Cl	3		85-235	nd		nd		nd		Erdinger et ál. (2004)
Cl	5	220	92-340	8	4,3-12,1	1		nd		Caro y Gallego (2007,2008)
Cl	40	22,0±13,47								Santa Marina et ál. (2009)
Cl	82	32±12	18-61	15±4,3	8,2-23	14±4,0	6,4-22	11±4,3	5,9-22	Lourencetti et ál. (2012)
Br	10	4,5±2,5	1,8-6,9	3,0±1,1	1,9-4,2	7,3±1,2	6,4-8,7	75±19	55-92	Lourencetti et ál. (2012)
Cl	16	27,9±19,1	0- 69,6	5,2±4,3	0,9-14,2	1,26±1,13	0,2-3,6	nd		Este estudio

El producto CTX-81 "Esencia de Eucalipto Sauna"; utilizado para aromatizar, tiene en su composición propan-2-ol 200 g/kg y eucaliptus globulus 21 g/kg. Dado que la sauna tiene la puerta de acceso al espacio del vaso polivalente, el propanol proviene del aire ambiente de la sauna.

La concentración media de COV aromáticos en este estudio es de una proporción mucho menor a los valores máximos de exposición encontrados para el ámbito profesional^{17,26}.

Las principales fuentes de los COV aromáticos presentes en las atmósferas urbanas de las ciudades europeas proceden, en su mayor parte, de las emisiones que se generan en la distribución y venta de las gasolineras, y de la combustión incompleta de estas gasolineras en los motores de los automóviles, así como de la evaporación de los depósitos de éstos²⁷.

El valor de benceno obtenido es de media $2,20 \pm 0,75 \mu\text{g/m}^3$, un valor inferior a $5 \mu\text{g/m}^3$ que se señala como límite de exposición en el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, que desarrolla la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera²⁸.

La detección de COV aromáticos en este estudio se puede deber a la presencia cerca de la instalación de una gasolinera y de una vía rodada para vehículos con una pendiente notable, que hace acelerar los motores de los vehículos para superarla y puede incrementar la emisión de estos compuestos, accede al interior de las instalaciones de la piscina por la renovación de aire desde el exterior.

Este resultado ha puesto de manifiesto la necesidad de muestrear el aire exterior, de las instalaciones objeto de análisis, en caso de existir actividades cercanas que puedan influir en la calidad del aire renovación.

Para los resultados de los THM en los modelos multivariantes evidencian la importancia de la humedad. En nuestro estudio la concentración THM es inversamente proporcional a la HR. La explicación pudiera ser la eliminación de la humedad del ambiente por el sistema de climatización de la instalación. Los THM son poco solubles en agua, al eliminar el agua del ambiente, disminuyendo la HR, podríamos concentrarlos más en el ambiente.

El CO₂ ha mostrado una correlación muy alta con la presencia de usuarios. Aunque el número de datos aportados en este estudio es bajo las correlaciones entre parámetros han sido las esperadas, salvo en T^a y HR, que según la bibliografía están correlacionados en mayor grado que en este estudio, redundando en la posible explicación dada en el párrafo anterior, y sustentada en el correcto funcionamiento del sistema de climatización. En este sentido los datos que el AEROQUAL tomó de T^a y HR en continuo durante 4 días, la temperatura fluctuó únicamente en 2 °C y la HR en 15 %.

El bromoformo tampoco parece estar influenciado por ninguno de los factores estudiados. El desinfectante utilizado en agua es a base de cloro por lo que las concentraciones de bromo o son bajas o están por debajo del límite de cuantificación como demuestra otros estudios anteriores y este mismo^{1,4} (tabla 6).

Aunque el CO₂ tiene una correlación alta con varios compuestos, se ha decidido no introducirlo en el modelo multivariante por la falta de datos en la mitad de las mediciones, y por la alta correlación que ha mostrado con la cantidad de personas.

Como fortalezas de este estudio debemos destacar que, es la primera vez que se testan 172 COV en el aire interior de las instalaciones de piscinas. Y por otro lado poder correlacionar el número de usuarios o CO₂,

parámetros fácilmente medibles, con concentraciones de productos peligrosos para la salud, como puede ser los THM.

Como limitaciones del estudio debemos señalar el bajo número de muestras que en futuros estudios debería ampliarse para obtener resultados más contundentes, que se haya muestreado en un solo punto de la instalación por lo que puede no ser representativo del aire interior de la piscina, la falta de muestra exterior de aire para poder compararla con los resultados del interior y el fallo en el muestreo de la mitad de las muestras del CO₂, por problemas con el instrumento de medida y teniendo en cuenta que era el primer muestreo que realizábamos.

Como conclusión final podemos decir que, la técnica utilizada en este estudio queda validada para futuras investigaciones. Como conclusiones específicas debemos destacar que se han detectado relación entre diferentes compuestos de THM y algunos factores independientes como son la temperatura, la HR y el CO₂, que se tendrían que tener en cuenta para mantener las piscinas en condiciones saludables incluyendo mejoras en la ventilación del aire o la renovación del agua de la piscina, así como un control de la concentración de biocida en la misma²⁹.

AGRADECIMIENTOS

Telmo Casla Uriarte, Idoia Etxebarria y Jairo Caicedo de Hydra Artea.

Engartze Ortueta y Cristina Madariaga de Salud Ambiental del Gobierno Vasco.

BIBLIOGRAFÍA

- Santa Marina L, Ibarluzea J, Basterrechea M, et ál. Contaminación del aire interior y del agua de baño en piscinas cubiertas de Guipúzcoa. *Gac. Sanit.* 2007; 23(2):115-20.
- World Health Organization (WHO). Guías para la calidad del agua potable. Tercera edición [Vol. 1: Recomendaciones]. Geneva, Suiza: WHO. 2006.
- World Health Organization (WHO). Guidelines for safe recreational water environments. [Vol. 2]. Geneva, Suiza: WHO. 2006.
- Lourencetti C, Grimalt JO, Marco E, et ál. Trihalomethanes in chlorine and bromine disinfected swimming pools: air-water distributions and human exposure. *Environ. Int.* 2012; 45:59-67. doi: 10.1016/j.envint.2012.03.009.
- Florentin A, Hautemaniere A, Hartemann P. Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2011; 214(6):461-9.
- Chowdhury S, Rodriguez MJ, Serodes J. Model development for predicting changes in DBP exposure concentrations during indoor handling of tap water. *Sci. Total Environ.* 2010; 408(20):4733-43.
- Reglamento (CE) 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) no 1907/2006. DO L 353, de 3 de diciembre.
- World Health Organization (WHO). Chlorinated Drinking-water; Chlorination By-products; Some Other Halogenated Compounds; Cobalt and Cobalt Compounds. International Agency for Research on Cancer (IARC) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans [52]. [actualizado 1991; citado 4 de diciembre 2018] Disponible en: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol52/index.php>.
- World Health Organization (WHO). Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide. International Agency for Research on Cancer (IARC) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans [71]. [actualizado 1991; citado 4 de diciembre 2018] Disponible en: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/index.php>.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Cloroformo. [actualizado 1997; citado 4 de diciembre 2018] Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts6.pdf.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Bromodichlorometano. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. División de Toxicología y Medicina Ambiental. [actualizado 1999; citado 4 de diciembre 2018] Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts129.pdf.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Bromoformo y dibromoclorometano. [actualizado 2005; citado 4 de diciembre 2018] Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts130.pdf.
- Olivo R, Aggazzotti G, Fantuzzi G, et ál. Exposure to chloroform in persons frequenting an indoor swimming pool. *Ann. Ig.* 1989; 1(1-2):173-83.
- Real Decreto 902/2018, de 20 de julio, por el que se modifican el RD 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, y las especificaciones de los métodos de análisis del RD 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, y del RD 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. BOE nº 185, de 1 de enero. pp. 77350-70.
- World Health Organization (WHO). Guías para la calidad del agua potable. Tercera edición [Vol. 1: Recomendaciones]. Genève, Suiza: WHO. 2006.
- Basu M, Gupta SK, Singh G, Mukhopadhyay U. Multi-route risk assessment from trihalomethanes in drinking water supplies. *Environ. Monit. Assess.* 2010.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España 2014. Madrid: INSHT. 2014.
- Bisson M, Vivier S, La Rocca B, Gourland C. Point sur les Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) - mars 2009. INERIS, editor. DRC-08-94380-11776C. París: INERIS. 2009.
- Diack C, Doornaert B, Bois F. Analyse et construction des VTR pour le 1,2-dichloroéthane, le chloroforme, le tétrachloroéthane et le chlorure de méthylène. INERIS - DRC/ETSC - 76587 - 06CR072. París: INERIS. 2006.

20. Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA). Base de datos de OSHA química Ocupacional. Washington D.C.: OSHA. [actualizado 2018; citado 18 enero 2018] Disponible en: <https://www.osha.gov/chemicaldata/index.html>.
21. ACIDEKA 2014. Ficha datos de seguridad, HIPOCLORITO SÓDICO. Castellón. [actualizado 2014; citado 18 de enero 2019] Disponible en: http://www.myonu.com/pagina_ficha_seguridad.asp?act=12/07/2018%2017:43:54&ids=6132&marca=HIPOCLORITO%20%20SODICO&fabricante=ACIDEKA,%20S.A.
22. RD 3360/1983, de 30 noviembre, por el que se aprueba la Reglamentación higiénico-sanitaria de Lejías. BOE nº 24, de 28 de enero. pp. 2331-4.
23. Environmental Protection Agency (EPA). Method TO-17. Compendium of Methods for Toxic Organic Air Pollutants second. Cincinnati: EPA. [actualizado 1999; citado 4 de diciembre 2018] Disponible en: <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>.
24. Wylie P. Screening for 171 Volatile Organic Air Pollutants using GC/MS with Deconvolution Reporting Software and a New Indoor air Toxic Library. Wilmington, USA: Agilent Technologies. 2006.
25. Breiman L, Friedman JH. Estimating Optimal Transformations for Multiple Regression and Correlation: Rejoinder. *Journal of the American Statistical Association* 1985; 80(391):614-9.
26. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). Notas técnicas de prevención: Calidad de aire interior: compuestos orgánicos volátiles, olores y confort. Catálogo nº 25 serie, NTP 972. [actualizado 2013; citado 4 de diciembre 2018] Disponible en: <https://www.insst.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/NTP/NTP/Ficheros/961a972/972w.pdf>.
27. World Health Organization (WHO). Air Quality Guidelines for Europe World Health Organization Regional Office for Europe. Regional Publications, European Series, No. 91 Second Edition. Copenhagen: WHO. 2000.
28. Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, desarrolla la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, BOE nº 24, de 29 de enero. pp. 6918-30.
29. Real Decreto 742/2013, de 27 de septiembre, por el que se establecen los criterios técnico-sanitarios de las piscinas. BOE nº 244, de 11 de octubre. pp. 83123-35.