

Determinación de trihalometanos en aguas de consumo humano por microextracción en fase sólida- cromatografía de gases en Pereira, Colombia

Resumen

La desinfección del agua con cloro genera subproductos como los trihalometanos (THM's), a los cuales se les atribuyen propiedades cancerígenas y con efecto adverso en el sistema reproductivo. Se estandarizó un método simple, rápido y libre de solventes fue para la determinación de THM's en aguas para consumo humano utilizando microextracción en fase sólida con espacio de cabeza combinada con cromatografía de gases con detector de microcaptura de electrones (HS-SPME-GC- μ ECD). Fueron estudiados y optimizados parámetros experimentales. Las condiciones optimizadas fueron: 20 min de extracción a 37 °C en presencia de 25% de NaCl y con una agitación de 200 rpm; con tiempo de desorción de 4 min a 250 °C. Se determinaron los límites de detección y cuantificación del método y se realizó el análisis de los trihalometanos de 75 muestras de agua de la planta de tratamiento de Aguas y Aguas de la ciudad de Pereira. El rango lineal de 5-100 mg/L fue establecido con una desviación estándar relativa (%RSD) en el rango 6,1-10,1 %. Los límites de detección estuvieron en el rango 3,8-7,8 mg/L. El promedio de la concentración de THM's fue de 55,5 mg/L.

Palabras claves: trihalometanos, microextracción en fase solida con espacio de cabeza, cromatografía de gases, agua de consumo humano, microcaptura de electrones

Determination of trihalomethanes in drinking water by solid phase microextraction-gas chromatography in Pereira, Colombia

Abstract

Water disinfection with chlorine generates byproducts such as trihalomethanes (THM's), to which cancer risk and a potential adverse effect on the reproductive system properties are attributed. The maximum permitted level of THM's in the United States is 80-100 μ g/L, while in Colombia it is 200 μ g/L. In this study a simple, fast and solvent-free method was developed for the determination of THM's in drinking water using solid phase microextraction in combination with head space gas chromatography microcapture electron detector (HS-SPME-GC- μ ECD) and used for quantification of THM's in drinking water. Experimental parameters such as extraction time, extraction temperature, desorption temperature, magnetic stirring, and addition of salt were studied. Limits of detection and quantification were determined and the analysis of THM's in 75 samples of water from the treatment plant of Pereira city were performed. Optimized conditions were 20 min extraction at 37 °C in the presence of 25% NaCl and with stirring at 200 rpm; with a desorption time of 4 min at 250 °C. Linear range of 5-100 μ g/L was established with a relative standard deviation (% RSD) in the range 6.1-10.1%. Detection limits ranged from 3.8 to 7.8 μ g/L. Average concentration of THMs was 55.5 μ g/L which was within International and National requirements.

Keywords: Trihalomethanes, headspace-solid-phase microextraction, gas chromatography, drinking water, electrons microcapture

Determinação de trihalometanos na água para consumo humano por microextração em fase sólida -cromatografia em fase gasosa em Pereira, Colômbia

Resumo

A desinfecção da água com cloro gera subprodutos como trihalometanos (THM's), aos quais são atribuídos o risco de câncer e efeitos adversos sobre o sistema reprodutivo. Foi estandardizado um método simples, rápido e livre de solventes para a determinação de THM's nas águas para consumo humano usando microextração em fase sólida com espaço de cabeça em combinação de cromatografia gasosa com microcaptura de elétrons (HS-SPME-GC- μ ECD). Foram estudados e otimizados os parâmetros experimentais. As condições otimizadas foram de 20 minutos de extração, a 37 °C na presença de 25% de NaCl, com agitação de 200 rpm e com tempo de desorção de 4 min a 250 °C. Os limites de detecção e quantificação do método foram determinados e foi realizada a análise de trihalometanos em 75 amostras de água da estação de tratamento da cidade de Pereira. A gama linear de 5-100 mg/L foi estabelecida com um desvio-padrão relativo (%RSD) na gama de 6,1-10,1%. Os limites de detecção foram de 3,8 a 7,8 mg/L. A média de concentração de THM's foi de 55,5 mg/L.

Palavras-chave: trihalometanos, microextração em fase sólida com espaço de cabeça, cromatografia em fase gasosa, água potável, microcaptura de elétrons.

Introducción

La desinfección del agua con cloro como técnica estándar de tratamiento ha disminuido en gran cantidad la mortalidad por enfermedades infecciosas y es considerado uno de los mayores avances en la salud pública (1,2). El cloro además de producir una acción desinfectante residual, genera sub-productos de desinfección (DBP's, por sus siglas en inglés) al reaccionar con la materia orgánica natural presente en el agua. Aproximadamente 600 subproductos han sido descubiertos y entre los más investigados se encuentran incluidos los trihalometanos (THM's), los ácidos haloacéticos (HAA's), los haloacetoneitrilos y haloacetonas (3,4). La presencia de THM's en el agua de consumo ha suscitado en los últimos años un creciente interés desde la perspectiva de la salud pública, desde que fueron detectados por primera vez en el agua a comienzos de la década de los setenta, numerosos estudios epidemiológicos han sugerido la existencia de una posible relación entre la exposición a largo plazo a subproductos de la cloración y un mayor riesgo de cáncer y un potencial efecto adverso en el sistema reproductivo (1,5-8).

La preocupación emergente sobre los riesgos para la salud asociados a los THM's y su prevalencia en el agua de consumo ha promovido que muchos países establezcan valores máximos para estos contaminantes. En efecto, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) establece un nivel de 80 µg/L de THM's totales (9), la Unión Europea y el Ministerio de la Protección Social en Colombia una concentración máxima de 200 µg/L (10,11). De la misma forma, la Organización Mundial de la Salud ha establecido concentraciones máximas de referencia para las cuatro especies de THM's más frecuentes, cloroformo (CHCl₃), bromodichlorometano (CHCl₂Br), dibromoclorometano (CHClBr₂) y bromoformo (CHBr₃) en 300, 60, 100 y 100 µg/L respectivamente, y aunque no se ha definido para el total de THM's se recomienda que los valores de estos en el agua de consumo humano se mantengan tan bajos como sea posible, siempre y cuando se asegure una desinfección eficaz (1).

Las concentraciones de THM's en aguas naturales y de consumo humano son del orden de ng/L a µg/L, por esta razón se requiere de procedimientos analíticos muy sensibles. Diferentes métodos para la extracción y preconcentración de las muestras en la determinación de THM's han sido reportados en la literatura, así como la extracción líquido-líquido con n-pentano o n-hexano y técnicas de espacio de cabeza (HS, por sus siglas en inglés), dinámico con purga y trampa y espacio de cabeza con microextracción en fase sólida (HS-SPME, por sus siglas en inglés) (12-17).

La técnica HS-SPME tiene grandes ventajas: la extracción de la muestra y preconcentración es rápida, es simple y proporciona una alta sensibilidad; es libre de disolventes orgánicos y reutilizable; no requiere un alto costo y se ha aplicado con éxito en el análisis de diversos contaminantes como benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos (BTEX), pesticidas organoclorados, hidrocarburos aromáticos poli-insaturados (PHA's), bifenilos policlorados (PCBs) y compuestos orgánicos volátiles en muestras de agua (18-21). Esta técnica se basa en la extracción de analitos a partir de la matriz de la muestra utilizando una fibra capilar de sílice fundida recubierta con un adsorbente, en la mayoría de los casos, un polímero, seguido de desorción térmica de los analitos (16,17). Adicional a las técnicas de preparación y concentración de las muestras, estos compuestos volátiles se separan por cromatografía de gases usando columnas capilares de polaridad media, seguido por detectores de captura de electrones (ECD), microcaptura de electrones (µ-ECD), detector de masas (MSD) o plasma de acoplamiento inductivo-espectrometría de masas (ICP-MS) (15-17). Sin embargo, todos los trihalometanos incluyen uno o más elementos halogenados en su estructura química, lo cual hace que los detectores ECD o µECD sean lo más apropiados para su identificación y cuantificación, dado que estos presentan mayor selectividad y sensibilidad para compuestos halogenados que los MS y otros detectores.

En este estudio nos propusimos estandarizar un método simple, rápido y libre de solventes para la determinación de THM's en aguas para consumo humano utilizando microextracción en fase sólida con espacio de cabeza combinada con cromatografía de gases con detector de microcaptura de electrones y determinar los niveles de THM's y su variabilidad en aguas de consumo humano en la red de distribución de Pereira-Colombia.

Materiales y métodos

Soluciones estándar

Una solución en metanol de una mezcla de THM's (CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂ y CHBr₃) conteniendo 0,2 mg/mL de cada compuesto (Supelco) fue utilizada como solución estándar. Soluciones acuosas de trabajo fueron preparadas diariamente por dilución del estándar metanólico con agua de alta calidad (ultrapura) obtenida usando un sistema de purificación de agua Milli-Q (Millipore) y almacenadas a 4 °C. Las concentraciones finales de los estándares para la curva de calibración estuvieron en el rango de 5 a 100 µg/L para cada analito.

Optimización del método HS-SPME

El método fue estandarizado y optimizado tomando como referencia los métodos desarrollados por Aguirre-Gonzales et al. (15), Bahri et al. (16) y Rosero et al. (17). Se utilizó un soporte SPME con ensamble de la fibra para muestreo manual y fibra de poli(dimetilsiloxano) de 65 µm (PDMS, Supelco). Antes de las mediciones la fibra fue acondicionada de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Previo a la evaluación de los parámetros del método y a la preparación de la curva de calibración se evaluaron las variables agitación (0 y 200 rpm), adición de sal (2,5 y 25%), temperatura de extracción (35 y 37 °C), tiempo de extracción (10, 20 y 30 min) y tiempo de desorción (2, 4 y 6 min) para lo cual se procesó un estándar de 10 µg/L y se evaluó el área bajo la curva para definir el mejor resultado de cada parámetro.

Las soluciones estándar acuosas fueron preparadas por adición de la cantidad apropiada de solución estándar de trabajo. Las extracciones HS-SPME se realizaron adicionando 2 mL de muestra o estándar a un vial de 4 mL con septa PTFE, el cual fue posteriormente inmerso en un baño de agua con temperatura controlada durante el proceso de muestreo. El equilibrio HS-SPME se llevó a cabo con agitación de la muestra por 20 min, tiempo durante el cual los analitos son adsorbidos sobre la fase estacionaria de la fibra. Después de la extracción, la fibra fue térmicamente desorbida por 4 min en el liner del inyector del cromatógrafo de gases a 250 °C. Cada día antes del uso, la fibra SPME fue acondicionada por 5-15 min a 250 °C. La identificación de los cuatro analitos se obtuvo usando el tiempo de retención y la cuantificación se realizó comparando el área de los picos con la respuesta de un curva de calibración obtenida con estándares de la mezcla de THM's desde 5 hasta 100 µg/L (n=5). A partir de las curvas de calibración se determinó la linealidad para cada uno de los compuestos analizados.

Análisis HS-SPME-GC-µECD

Se usó un cromatógrafo Thermo Fisher Scientific Trace GC 1310 equipado con puerto de inyección Split/Splitless con geometría optimizada, un detector de microcaptura de electrones (µECD) de ⁶³Ni, operado por el software Chromeleon v 7.1 para los experimentos de optimización de las condiciones de la microextracción HS-SPME y la obtención de los

parámetros del método. Para la separación de los cuatro compuestos se usó una columna Rtx[®]-1701 (Crossbond[®] 14% cyanopropylphenyl / 86% dimethyl polysiloxane, 30 m x 0,32 mm ID, 0,25 μ m df, Resteck) y helio como gas de arrastre a un flujo de 1 mL/min. El inyector del cromatógrafo fue operado en modo Splitless por 1 min, con un flujo Split de 25 mL/min y calentamiento isotérmico a 250 °C. La temperatura del horno fue mantenida a 30 °C por 5 min, y a continuación una rampa a 5 °C/min hasta 90 °C, y finalmente 40 °C/min hasta 220 °C, temperatura que fue mantenida por 3 min adicionales. Para la medición de los analitos el detector μ -ECD fue mantenido a 270 °C usando N₂ como gas make-up a un flujo de 40 mL/min. Con la finalidad de determinar los límites de detección, de cuantificación, la precisión y la exactitud, se usó un estándar de baja concentración (10 μ g/L) y fue analizado 10 veces.

Concentración de trihalometanos en el agua de la ciudad de Pereira

Con la finalidad de determinar los niveles de THM's y su variabilidad, 75 muestras fueron tomadas en tres puntos diferentes durante los meses de agosto, septiembre, octubre y noviembre de 2013: 30 muestras a la entrada de la planta de tratamiento, 30 muestras en un punto de distribución de la planta y 15 muestras en un punto de distribución seleccionado a una distancia a conveniencia de la planta y del sistema de

distribución de la empresa Aguas y Aguas de la ciudad de Pereira. Las muestras fueron recolectadas en recipientes ámbar de borosilicato (100 mL) conteniendo 3 mg de tiosulfato de sodio para neutralizar el cloro libre y detener la formación de subproductos de la cloración. Los recipientes fueron llenados completamente para evitar la evaporación de los compuestos volátiles. Las muestras fueron transportadas y mantenidas a 4 °C y analizadas durante los dos días siguientes a la recolección.

Resultados y discusión

Un método simple, rápido y sensible para la extracción y cuantificación de THM's en el agua potable por microextracción en fase sólida con espacio de cabeza (HS-SPME) combinada con cromatografía de gases capilar – detector de microcaptura de electrones (GC- μ ECD) fue optimizado, evaluado y aplicado al suministro de agua potable de la ciudad de Pereira. Un total de 75 muestras fueron analizadas en tres puntos diferentes del sistema de distribución para evidenciar la concentración y la variabilidad de trihalometanos. Las Figuras 1A y 1B muestran cromatogramas de un estándar (10 μ g/L para cada compuesto) y análisis de los picos de una muestra, respectivamente. En ellas se ilustra que la separación de los compuestos fue completa consiguiendo una buena

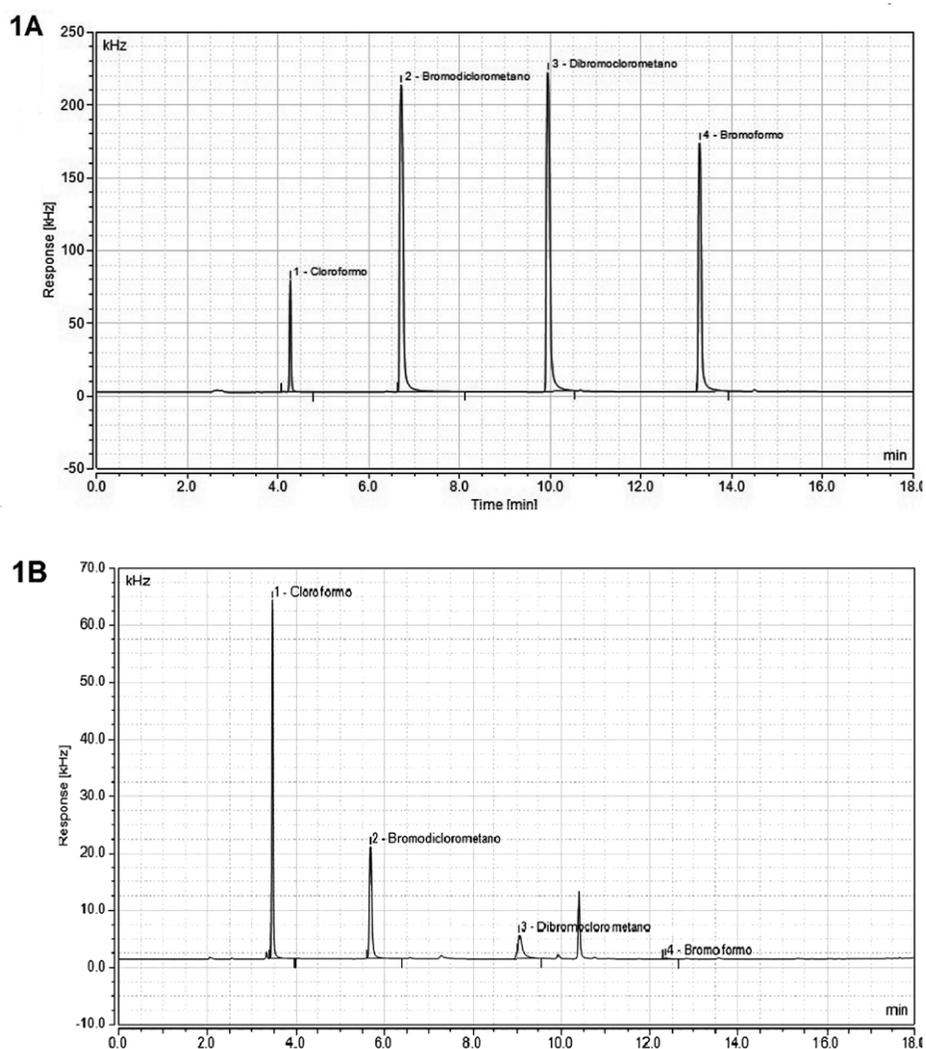


Figura 1. Cromatogramas. 1A) Cromatograma de estándar de 10 μ g/L para cada compuesto. 1B) Cromatograma de análisis de picos, para la muestra de la red de distribución (Tanque Consota) Aguas y Aguas de Pereira.

resolución y una alta eficiencia de separación con elusión de todos los picos de interés antes de los 15 min. En efecto, se encontró una resolución de 22,23-24,64; un número de platos teóricos de 35444-186115; un factor de asimetría de 1,11-1,58 con tiempos de retención de 4,3; 6,7; 9,9 y 13,3 min para los picos analizados de los compuestos cloroformo, bromodichlorometano, dibromodichlorometano y bromoformo, respectivamente.

Optimización del método

Efecto de adición de sal

En cuanto al efecto de la adición de sal durante la extracción, se ha reportado que generalmente esto cambia la presión parcial, la solubilidad, la conductividad térmica, la densidad y la tensión superficial de un analito dando como resultado una variación en el equilibrio vapor/líquido (16) y como consecuencia la difusión en el espacio de cabeza se ve favorecida. Al evaluar el efecto de volatilización de los analitos presentes en la muestra provocado por la adición de diferentes concentraciones de NaCl, 2,5% y 25% se observó una mayor respuesta para la concentración

de 25%; resultado que concuerda con lo encontrado por Bahri et al. (16), quienes afirman que la adición de NaCl puede mejorar la eficiencia de extracción para los componentes, puesto que estudiaron el efecto de NaCl a diferentes concentraciones y obtuvieron que la respuesta óptima para dichos componentes es con una adición de NaCl a 25%. En efecto, las áreas de los picos de CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 y CHBr_3 en estas condiciones fueron: 3,027; 18,877; 20,506 y 13,601; veces mejores que las áreas de los estándares con 2,5% de sal.

Efecto de la agitación

En los ensayos realizados de los patrones a diferentes concentraciones se evaluó el efecto que causa la agitación. Como se observa en la Figura 2, los patrones a los cuales se les realizó el proceso de agitación tienen una mayor transferencia de analitos desde la muestra acuosa hacia la fibra, obteniendo así una mayor respuesta. Este resultado concuerda con lo encontrado por Bahri et al. (16), donde se afirma que la agitación de la muestra acuosa incrementa la eficiencia de extracción, dado que la agitación acelera la transferencia de los componentes desde la muestra acuosa hacia el espacio de cabeza y por lo tanto se ve reflejado significativamente en la respuesta en la lectura de THM's.

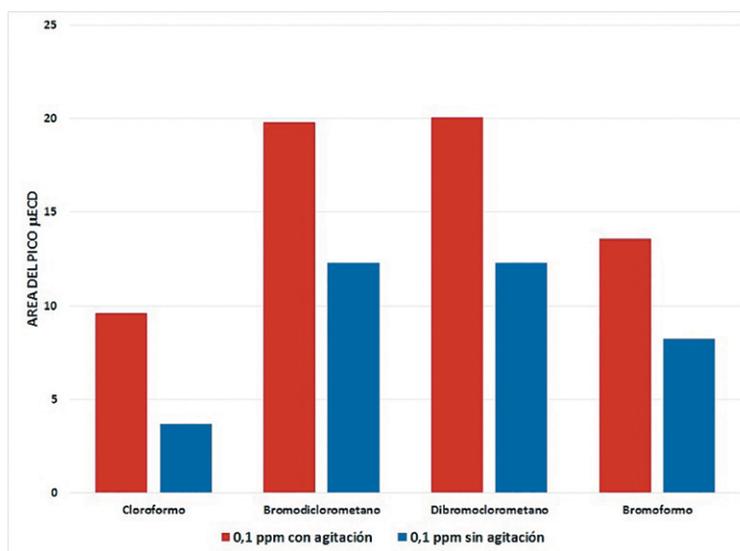


Figura 2. Efecto de la agitación de las muestras. Tiempo de extracción 20 min a 37 °C, desorción de 5 min a 250 °C, concentración: 0,05 mg/L. n=5

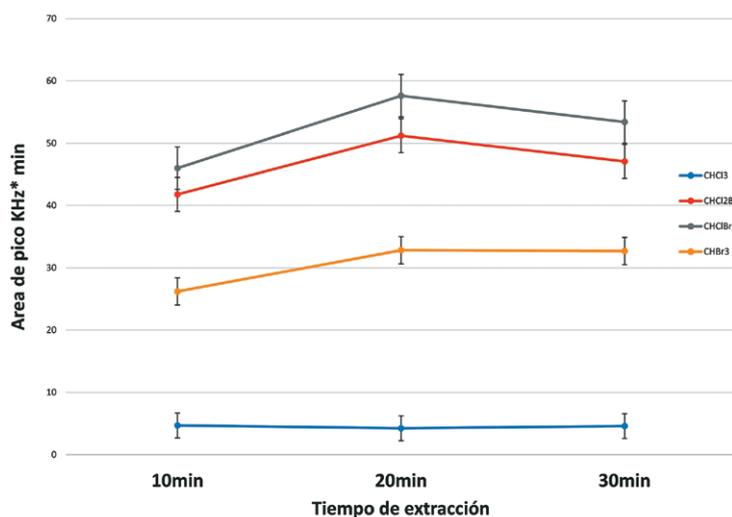


Figura 3. Efecto del tiempo de extracción (10, 20 y 30) min. Temperatura de extracción 37 °C, tiempo de desorción 4 minutos a 250 °C. Concentración: 50 µg/L. n=5.

Efecto del tiempo de adsorción y desorción

De acuerdo a los resultados del estudio sobre el tiempo de extracción presentados en la Figura 3, son necesarios 20 min para lograr un equilibrio aceptable HS-SPME para que los analitos se adsorban sobre la fase estacionaria de la fibra y 4 min para conseguir una desorción completa. Por tanto, el tiempo de exposición de la fibra para esta técnica de extracción debe ser mantenido exactamente para obtener datos precisos y reproducibles. El tiempo de extracción reportado en estudios previos (16) es variable y está en el rango de 5 a 50 min, considerando 35 min el tiempo óptimo; estos valores dependen del tipo de fibra utilizada, temperatura seleccionada para la extracción, entre otras variables.

Temperatura de desorción

En los ensayos realizados se obtuvieron las siguientes áreas: 50 y 65 kHz para CHCl_3 , 32 y 45 kHz para CHCl_2Br , 22 y 35 para CHClBr_2 kHz y, 7 y 12 kHz para CHBr_3 a 200 °C y 250 °C, respectivamente. Por tanto, la temperatura óptima de desorción es 250 °C ya que ésta presenta una mayor eficiencia, resultado que concuerda con los parámetros de análisis determinados por Aguirre et al. (15), donde se establece que 250 °C es la temperatura óptima de trabajo. A pesar de observar un notable incremento del área con el incremento de temperatura, el valor máximo de temperatura que soporta la columna es 270 °C lo que imposibilita continuar aumentando la temperatura de desorción.

Efecto del volumen de muestra

En los ensayos realizados con 1 y 2 mL de muestra se encontró un área mayor de 76,3%; 29,4%; 19,1% y 50% para CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 y CHBr_3 , respectivamente, en las muestras con 2 mL frente a las de 1 mL. Al realizar la comparación del volumen de muestra a utilizar en los análisis se observa claramente que hay una mejor respuesta cuando se utiliza 2 mL, comparado con 1 mL, dado que en 2 mL existe una mayor cantidad de analitos presentes en la muestra. Los viales y el volumen de muestra uti-

lizado para realizar este ensayo concuerda con lo desarrollado por Aguirre et al. (15), en donde para la evaluación de variables, se toman 2 mL de muestra y se transfieren a viales de 4 mL que contienen cloruro de sodio, lo cual se asemeja a los ensayos previamente realizados en este trabajo.

Parámetros analíticos del método

El rango lineal del método fue evaluado mediante la construcción de curvas de calibración a partir de estándares en el rango de 5-100 $\mu\text{g/L}$ ($n=5$). Los límites de detección y cuantificación se determinaron teniendo en cuenta 3σ y 10σ de 5 réplicas de un estándar de 10 $\mu\text{g/L}$ y teniendo en cuenta una señal/ruido de radio 3. Los coeficientes de correlación (r^2) y los límites de detección y cuantificación obtenidos para los cuatro compuestos evaluados son mostrados en la Tabla 1. Se encontró que los mejores coeficientes de correlación siguen el modelo de regresión cuadrática. Los coeficientes de correlación se pueden comparar con los obtenidos por Bahri et al (16), en donde los valores están en un rango de 0,9947 a 0,9979. Los resultados del estudio de precisión y exactitud para los cuatro compuestos evaluados son mostrados en la Tabla 2, de acuerdo con estos datos el método presenta una buena confiabilidad.

Concentración de trihalometanos en la ciudad de Pereira

El método descrito ha sido utilizado exitosamente para determinar las concentraciones de THM's a la entrada (Planta Pisamo), salida de la planta de tratamiento (tanque Otún) y en un punto de distribución del sistema de la empresa Aguas y Aguas (tanque Consota). La planta trata en promedio 95403 $\text{m}^3/\text{día}$ mediante cloración como única técnica de desinfección y suministró el agua a cerca de 396.774 habitantes de la

Tabla 1. Parámetros de calidad analítica del método

Compuesto	Tiempo de Retención (min)	R2	%RDS	Límite de detección ($\mu\text{g/L}$)	Límite de cuantificación ($\mu\text{g/L}$)
CHCl_3	5,146	0,9955	10,11	3,8	12,8
CHCl_2Br	7,491	0,9963	9,11	0,75	2,50
CHClBr_2	10,037	0,9967	8,63	0,89	3,0
CHBr_3	12,414	0,9984	6,06	0,148	0,148

Tabla 2. Ensayos de Repetibilidad. Estándar de 10 $\mu\text{g/L}$.

Compuesto	\bar{x} . $\mu\text{g/L}$ ($n=4$)	Precisión		Exactitud
		Desviación estándar	%RSD*	% Error
Cloroformo	11,0	0,57	5,18	10,1
BDCM	11,9	1,39	11,68	19,2
DBCM	11,8	1,07	9,07	17,9
Bromoformo	11,5	1,3	11,30	15,1

*%RSD. Porcentaje de desviación estándar relativa.

Tabla 3. Concentración de THM's ($\mu\text{g/L}$) de la planta de tratamiento de Aguas y Aguas de la ciudad de Pereira. $\bar{x} \pm \sigma$

Compuesto	Antes de la cloración (Písamo) N=30	Salida de la planta (Tanque Otún) N=30	Red de distribución (Consota) N=15
CHCl_3	< LD*	50,25 \pm 42,40	42,39 \pm 37,71
CHCl_2Br	< LD*	2,26 \pm 1,38	1,88 \pm 0,86
CHClBr_2	< LD*	1,59 \pm 0,48	1,60 \pm 0,34
CHBr_3	< LD*	1,39 \pm 0,31	1,37 \pm 0,41
THM's	< LD*	55,5 \pm 42,97	47,5 \pm 40,69

*<LD: menor al límite de detección

ciudad de Pereira, en el año 2013. Como se observa en la Tabla 3, el cloroformo fue el compuesto encontrado en mayor concentración en todas las muestras que fueron analizadas después del tratamiento. El promedio de concentración de THM's totales y de cloroformo en las muestras de la salida de la planta (tanque Otún) fue de 55,5 y 50,25 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Todas las muestras analizadas se encuentran dentro de los valores máximos permitidos en las regulaciones tanto internacionales como nacionales (10-11). En este estudio se confirmó la producción de THM's durante el tratamiento de aguas en la planta de Aguas y Aguas de Pereira y la ausencia de estos contaminantes en la entrada a la planta.

Conclusiones

Se realizó la cuantificación de los trihalometanos en la planta de tratamiento de Aguas y Aguas de la ciudad de Pereira. La primera etapa fue la estandarización de las variables que influyen en su determinación por microextracción en fase sólida, seguido de cromatografía de gases con microcaptura de electrones (μECD). Las condiciones establecidas para cuantificar los trihalometanos son: un tiempo de extracción de 20 min a 37 °C en presencia de 25% de NaCl y con una agitación de 200 rpm; con tiempo de desorción de 4 min a 250 °C para 2 mL de muestra.

Se realizó la confirmación del método analizando los atributos de calidad como son los coeficientes de correlación, el %RDS y los límites de detección, valores que dan confiabilidad a la metodología empleada de acuerdo a los resultados obtenidos.

Se pudo observar que el cloroformo es el subproducto que presenta una mayor concentración en las muestras analizadas, es decir, es el compuesto más representativo del grupo de los cuatro THM's evaluados.

Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por la Universidad Tecnológica de Pereira. Agradecemos en particular a la Empresa de Aguas y Aguas de Pereira por su colaboración en la recolección de las muestras para la ejecución del proyecto.

Referencias

1. World Health Organization. *Guidelines for drinking-water quality*; WHO Press; 4th edition: Geneva, 2008.
2. Health Canada. *Guidelines for canadian drinking water quality*; Ottawa, 2008.
3. Richardson, S. D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends. Anal. Chem.* **2003**, *22* (10), 666–84. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01003-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01003-3).
4. Hu, J.; Song, H.; Addison, JW.; Karanfil, T. Halonitromethane formation potentials in drinking waters. *Water Res.* **2010**, *44*(1), 105-14. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.006>.
5. Kumar, S.; Forand, S.; Babcock, G.; Richter, W.; Hart, T.; Hwang, S. A. Total trihalomethanes in public drinking water supply and birth outcomes: a cross-sectional study. *Matern Child Health J.* **2014**, *18*(4), 996-1006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10995-013-1328-4>.
6. Nieuwenhuijsen, M. J.; Toledano, M. B.; Bennett, J.; Best, N.; Ham-bly; P.; de Hoogh, *et al.* Chlorination disinfection by-products and risk of congenital anomalies in England and Wales. *Environ Health Perspect.* **2008**, *116*(2), 216-22. DOI: <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.10636>.
7. Richardson, S. D.; Plewa, M. J.; Wagner, E. D.; Schoeny, R.; Demarini, D. M. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutat. Res.* **2007**, *636*(1-3), 178-242. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>.
8. Font-Ribera, L.; Kogevinas, M.; Nieuwenhuijsen, MJ.; Grimalt, JO.; Villanueva, CM. Patterns of water use and exposure to trihalomethanes among children in Spain. *Environ Res.* **2010**, *110*(6), 571-9. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2010.05.008>.
9. United States Environmental Protection Agency (USEPA). National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection by products rule: final rule. *Fed. Reg.* **2006**, *71* (2).
10. República de Colombia, Ministerio de la Protección Social, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Resolución 2115 de 2007. Diario oficial No 46.679 de 4 de Julio de 2007.
11. de la Cruz-Vera, M.; Palero-Sanz, J. M.; Lucena-Rodríguez, R.; Cárdenas-Aranzana, S.; Valcárcel-Cases, M. Análisis de la directiva europea 98/83/CE: paradigma de la justificación y establecimiento

- de los valores paramétricos: El caso concreto de los plaguicidas. *Rev. Esp. Salud Pública.* **2012**, 86(1), 21-35.
12. Lara-Gonzalo, A.; Sánchez-Uría, J. E.; Segovia-García, E.; Sanz-Medel, A. Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC-MS. *Talanta.* **2008**, 74(5): 1455-62. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.036>.
 13. Chary, NS.; Fernandez-Alba, AR.; Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters. *Trends. Anal. Chem.* **2012**, 32, 60-75. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2011.08.011>.
 14. Campillo, N.; Viñas, P.; López-García, I.; Aguinaga, N.; Hernández-Córdoba, M. Purge-and-trap capillary gas chromatography with atomic emission detection for volatile halogenated organic compounds determination in waters and beverages. *J. Chromatogr. A.* **2004**, 1035(1), 1-8. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.02.029>.
 15. Aguirre-Gonzalez, M.; Taborda-ocampo, G.; Dussan-lubert, C.; Nerin, C.; Rosero-moreano, M. Optimization of the HS-SPME technique by using response surface methodology for evaluating chlorine disinfection by-products by gc in drinking water. *J. Braz. J. Chem. Soc.* **2011**, 22(12), 2330-6.
 16. Bahri, M.; Driss, MR.; Development of solid-phase microextraction for the determination of trihalomethanes in drinking water from Bizerte, Tunisia. *Desalination.* **2010**, 250(1), 414-7. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.067>.
 17. Rosero, M. M.; Aguirre, M.; Pezo, D.; Taborda, G.; Dussán, C.; Nerin, C. Solventless microextraction techniques for determination of trihalomethanes by gas chromatography in drinking water. *Water Air Soil Pollut.* **2012**, 223, 667-78. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-011-0891-9>.
 18. Behzadi, M.; Noroozian, E.; Mirzaei, M. Preparation and application of carbon nanotubes/poly(o-toluidine) composite fibers for the headspace solid-phase microextraction of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes. *J Sep Sci.* **2013**, 36(21-22), 3550-7. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201300682>.
 19. Bianchin, J. N.; Nardini, G.; Merib, J.; Dias, A. N.; Martendal, E.; Carasek, E. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry procedure. *J. Chromatogr. A.* **2012**, 1233, 22-9. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2012.02.022>.
 20. Derouiche, A.; Driss, M. R.; Morizur, J. P.; Taphanel, M. H. Simultaneous analysis of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water by headspace solid-phase microextraction with gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* **2007**, 1138 (1-2), 231-43. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2006.10.064>.
 21. Raposo-Júnior, J. L.; Ré-Poppi, N. Determination of organochlorine pesticides in ground water samples using solid-phase microextraction by gas chromatography-electron capture detection. *Talanta.* **2007**, 72(5), 1833-41.

Article citation:

Vallejo, O.; Beltrán, L.; Franco, P.; Montoya, C.; Alzate, E.; Reyes, H. Determinación de trihalometanos en aguas de consumo humano por microextracción en fase sólida- cromatografía de gases en Pereira, Colombia. *Rev. Colomb. Quim.* **2015**, 44(1), 23-29. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v44n1.54041>