

Nitratos, Cloratos and Trihalometanos na Água de Piscina

**J. Alan Beech, PhD, Raymond Diaz, BS,
Cesar Ordaz, BS, and Besteiro Palomeque, BS**

Foram analisados os níveis de nitratos, cloratos e trihalometanos das águas de piscinas da região de Miami. A concentração média de nitrato e clorato encontrada em piscinas de água doce (à temperatura ambiente) foi 8.6 mg/litro e 16 mg/litro respectivamente, com a maior concentração sendo 54.9 mg/litro e 124 mg/litro, respectivamente. A concentração média de trihalometanos totais encontrada em piscinas de água doce (à temperatura ambiente) foi 125 µg/litro (principalmente clorofórmio) e em piscinas de água salgada foi 657 µg/litro (principalmente bromofórmio); a máxima concentração foi de 430 µg/litro (água doce à temperatura ambiente) e 1287 µg/litro (água salgada). As possíveis conseqüências relativas à saúde pública são discutidos resumidamente. (*Am J Public Health 70:79-82, 1980.*)

A água das piscinas deveria apresentar a mesma qualidade da água para ingestão, de acordo com White¹ e uma publicação do Centro para Controle de Doenças (Center for Disease Control)². A água das piscinas selecionadas em Miami, na Flórida, foram analisadas no que diz respeito a contaminantes que poderiam representar riscos à saúde dos usuários. Não foram encontradas referências de estudos prévios sobre nitratos, cloratos e trihalometanos na água de piscinas. O padrão do National Interim Primary Drinking Water Regulations³ para nitrogênio nitrato é 10 mg/litro. Isto é equivalente a 45 mg/litro de nitrato. O padrão para clorato na água para ingestão não foi emitido. O padrão provisório proposto para trihalometanos totais na água para ingestão³ é 100 µg/litro.

TABELA 1 – Nitrato como NO₃⁻ mg/litro

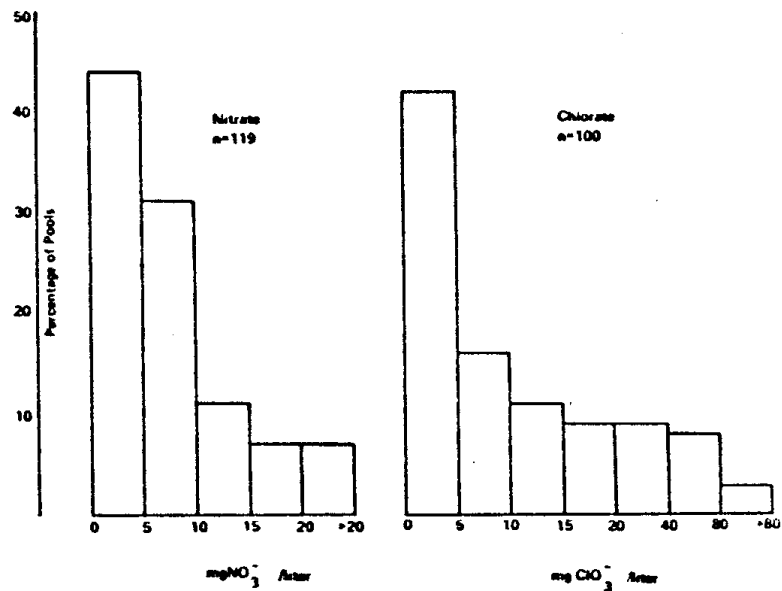
	n	Máxima	Média	Desvio Padrão
Piscinas Salgadas	18	13.5	2.7	3.2
Piscinas de hotel e motel	61	20.6	7.4	5.0
Piscinas de Condomínios e Apartamentos	20	54.9	16.5	12.5
Piscinas Municipais	20	18.7	4.5	3.8

Métodos

As amostras foram coletadas, transportadas e armazenadas de acordo com as recomendações da Environmental Protection Agency (EPA).^{4,5} A metodologia aplicada na análise de nitrato foi a de redução do cádmio, presente nos Métodos Padrões.⁶ Inicialmente, o clorato foi medido iodometricamente após destilação pelo método de Williams e Meeker⁷ modificado por Jacobs.⁸ Posteriormente, a análise de clorato foi realizada pelo Dionex Model 10 ion chromatography unit, subtraindo-se a contribuição de nitrato.

TABELA 2 – Piscinas com altas concentrações de Nitrato e Clorato

No. Amostra	NO ₃ ⁻ mg/L	ClO ₃ ⁻ mg/L
8	18.7	72
30	54.9	41
54	30.8	70
57	28.8	93
58	24.6	73
83	10.9	124
84	8.9	122

**FIGURA 1 – Concentração de Nitrato e Clorato em Piscinas**

* Experimentos recuperados demonstraram melhoras na exatidão e precisão utilizando o ion chromatography. Cloreto e brometo interferiram na análise de clorato nas águas com alto teor de sal. Detalhes deste método serão descritos em outra publicação.

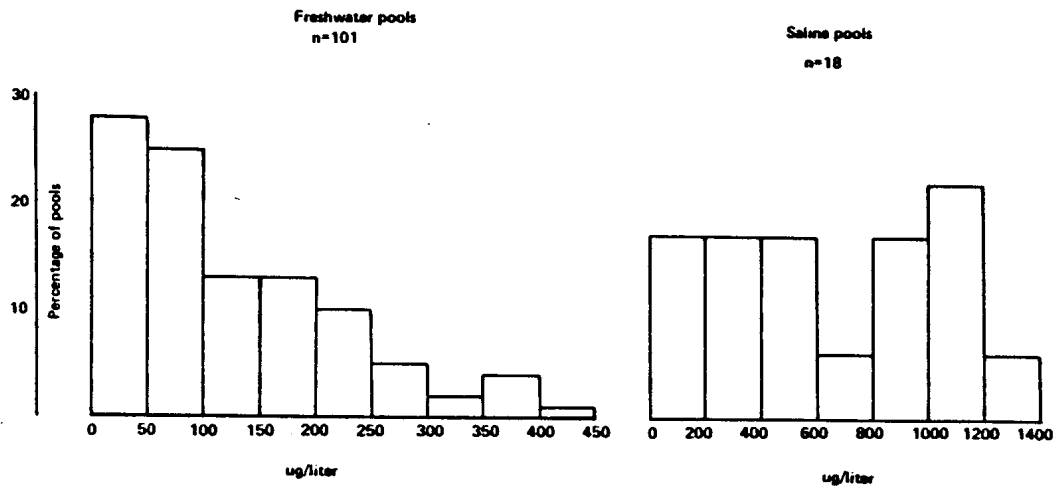


FIGURE 2 – Trihalometanos Totais em Piscinas

As análises de trihalometanos foram realizadas utilizando o método de Bellar e Lichtenberg⁹ com um Tracor 560 gas chromatography unit adaptado com um integrador e um detector de condutividade eletrolítica Tracor 700 Hall. Uma solução padrão de trihalometanos também foi circulada diariamente com o propósito de comparação.

Resultados

A Tabela 1 apresenta as concentrações de nitrato encontradas em quatro grupos de piscinas ao ar livre localizadas na região de Miami, e a Figura 1 mostra a distribuição de frequência das concentrações. Todas as piscinas foram desinfetadas com cloro. Exceto as piscinas de água salgada, as demais foram abastecidas com água municipal, que apresenta uma concentração média de nitrato inferior a 0,1 mg/litro como NO_3 .¹⁰ A concentração média de nitrato encontrada em 101 piscinas de água doce à temperatura ambiente foi 8,6 mg/litro. Somente uma destas piscinas continha uma concentração de nitrato inferior a 1 mg/litro.

Samples¹¹ demonstrou que os dois átomos de nitrogênio presentes na uréia são eventualmente oxidados a nitrato pela ação do cloro. Isto sugere que a urina pode ser uma possível fonte de nitrato. Piscinas em apartamentos ou hotéis acessíveis à famílias com crianças geralmente apresentam maior índice de nitrato se comparadas com piscinas frequentadas somente por adultos.

Valores baixos de nitrato foram obtidos para 19 das 20 piscinas municipais analisadas. As 19 amostras foram coletadas nas semanas de abastecimento e estabilização da piscina. A amostra que apresentou um alto valor para nitrato foi coletada de uma piscina municipal que reteve a água de uma temporada anterior. A água da maioria das piscinas nos outros grupos foi trocada somente após apresentar altas contaminações ou para repintura.

As concentrações de clorato demonstraram completa variação. O valor médio foi 16 mg/litro com desvio padrão de 23,8. Clorato não foi detectável em 20 piscinas, enquanto 12 piscinas continham 40 ou mais mg/litro. Considera-se que as piscinas que não apresentaram clorato foram mantidas mais regularmente dentro da faixa indicada pH (7,2 – 7,8), uma vez que a formação de clorato é altamente reduzida sob condições alcalinas. A distribuição de frequência das concentrações é demonstrada na Figura 1. Em

várias piscinas, as altas concentrações de nitrato vieram acompanhadas de altos índices de clorato. Alguns destes resultados são demonstrados na Tabela 2.

As concentrações encontradas de trihalometanos são apresentadas na Tabela 3 e sua distribuição de frequência é notada na Figura 2. Considera-se que estes valores são resultantes da contínua formação e evaporação superficial. A contínua formação de trihalometanos pode ser esperada por causa da interação do cloro ou hipoclorito, que é adicionado regularmente, com a matéria orgânica que é introduzida à piscina via usuários, meio ambiente e resultante da própria composição da água. O taxa de clorofórmio residual da água municipal de Miami varia de 30 a 300 µg/litro, de acordo com laudos recentes.¹² A água proveniente de 2 piscinas não utilizadas e não cloradas abastecidas com água municipal foi analisada. Estas continham 1 e 4 µg/litro de trihalometanos (somente clorofórmio). Dilling, et al,¹³ observou uma rápida evaporação do clorofórmio em soluções diluídas.

O padrão de trihalometanos em piscinas salgadas foi diferente do padrão relativo à piscinas de água doce à temperatura ambiente. Isto era esperado por causa dos íons brometo na água salgada. Entretanto, a concentração de bromofórmio encontrada foi superior à esperada, em comparação com o índice de clorofórmio encontrado nas piscinas de água doce à temperatura ambiente. Quatro das 18 piscinas salgadas analisadas apresentaram concentrações de bromofórmio superiores a 1 mg/litro (1000 µg/litro), e todas, a exceção de uma, apresentam índices superiores a 100 µg/litro. Uma possível explicação para estas altas concentrações é que o bromofórmio é menos volátil do que o clorofórmio, e poderia evaporar mais lentamente na superfície da piscina.

TABELA 3 – Trihalometanos nas Piscinas de Miami em Microgramas por Litro

	Tricloro- metano (clorofórmio)	Bromo- dicloro- metano	Cloro- dibromo- metano	Tribromo- metano (Bromofórmio)	Trihalo- metanos Totais
Beachfront Saline Pools (n=18)					
Máximo	21	19	102	1166	1287
Média	6	5	27	651	657
Desvio Padrão	6	6	24	344	384
Beachfront Freshwater Pools (n=20)					
Máximo	271	117	83	8	368
Média	106	34	15	2	156
Desvio Padrão	79	34	21	2	121
City Freshwater Pools (n=81)					
Máximo	386	98	38	6	430
Média	103	13	3	< 1	118
Desvio Padrão	82	16	5	< 1	96

Discussão

Os padrões provisórios de água para ingestão são baseados na ingestão presumida diária de 2 litros de água. Esta quantidade obviamente excede à quantidade de água ingerida pelos usuários de piscinas. Adultos saudáveis podem consumir grandes quantidades de nitrato sem efeitos aparentes à saúde;^{14,15} entretanto, o padrão provisório para nitrato é relatado para oferecer uma pequena margem de segurança para crianças.¹⁶

A ingestão de clorato também está associada com a formação da metemoglobina, embora sejam necessárias altas doses de clorato de potássio (1,8 gm/kg) para demonstrar o efeito em cachorros. Becker, et al,¹⁸ mostrou que o clorato não causa metemoglobinemia em ratos, mas que a administração simultânea de clorato e nitrito produziu maiores índices de metemoglobina se comparado com os níveis produzidos com o nitrito sozinho (nitrato é convertido a nitrito pela flora intestinal humana).

Nos últimos anos houve um crescimento substancial no número de crianças que frequentam regularmente programas de treinamentos que são realizados em piscinas. Embora nenhum trabalho tenha sido publicado sobre a relação destes programas com algum perigo relativo à ingestão de nitrato e clorato ou absorção oral ou cutânea de trihalometanos, nós acreditamos que investigações adicionais sobre este possível risco às crianças estão sendo planejadas. Além de estudos similares a este em outras áreas, a possível relação entre clorato e nitrato e a produção de metemoglobinemia, e a absorção de trihalometanos através da pele merecem ser estudados. Estimativas da quantidade de água ingerida por crianças quando frequentam piscinas e a contaminação das piscinas por urina também são importantes.

REFERÊNCIAS

1. White GC: Handbook of Chlorination. New York, Van Nostrand Reinhold Co., 1972, p 466.
2. Swimming Pools – Safety and Disease Control through Proper Design and Operation. U.S. DHEW Publication No. (CDC) 76-8319, 1976, p 16.
3. National Interim Primary Drinking Water Regulations. U.S. EPA Publication No. 570/9-76-003, 1976.
4. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. U.S. EPA, Cincinnati, OH, 1974.
5. The Analysis of Trihalomethanes in Finished Waters by the Purge and Trap Method, U.S. EPA, Cincinnati, OH, 1977.
6. Rand MC, Greenberg, AE, Taras, MJ: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Ed. American Public Health Assoc., Washington, DC, 1976, pp 423-427.
7. Williams D, Meeker CC: Determination of chlorate in caustic soda. Ind Eng Chem Anal Ed 17:535-538, 1945.
8. Jacobs MB: The Analytical Toxicology of Industrial Inorganic Poisons. pp 646-648, Vol. 22 in series Chemical Analysis. Publ. Interscience, NY, 1967.
9. Bellar TA, Lichtenberg JJ: Determining volatile organics at microgram-per-liter levels by gas chromatograph, J Am Water Works Assoc. 66:739-744, 1974.
10. An Assessment of Nitrate Contamination of the Biscayne Aquifer in Dade County. Dade Environmental Resources Management, Miami, FL, 1978.
11. Samples WR: A study of the chlorination of urea. PhD Thesis, Harvard, MA, 1959.
12. Organic Contaminants. Dade Environmental Resources Management. Staff report 77-2, Water Section, Miami, FL, 1977.

13. Dilling WL, Terfertiller NB, Kallos GJ: Evaporation rates and reactivities of methylene chloride, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene and other chlorinated compounds in dilute aqueous solution. *Env Sci and Techn* 9(9):833-838, 1975.
14. Bosch HM, Rosenfield AB, Huston R, et al: Methemoglobinemia and Minnesota well supplies. *J Am Water Works Assoc* 42:161-170, 1950.
15. Orgeron JD, Martin JD, Caraway CT: Methemoglobinemia from eating meat with high nitrite content. *Public Health Rep* 72:189-193, 1957.
16. *Drinking Water and Health*. Ch. 5, p 416-423. National Academy of Sciences Safe Drinking Water Committee. Washington, DC, 1977.
17. Richardson AP: Toxic potentialities of continued administration of chlorate for blood and tissues. *J Pharm and Exp Ther* 59:101-113, 1937.
18. Becker T, Dordoni F, Jung F: Zur Theorie der Chloratvergiftung II. *Arch f Exp Path u Pharmakol* 201:197-199, 1943.