



Regaliz, la última incorporación al léxico de los olores y sabores del agua de consumo

Ricard Devesa Garriga doctor Ingeniero Químico, responsable del Área de Química de la Dirección de Calidad del Agua de Aigües de Barcelona, Empresa Metropolitana de Gestió del Cicle Integral de l'Aigua

En el mes de enero del pasado año 2014 se declaró en Charleston, Virginia (Estados Unidos), un grave episodio de contaminación en el río Elk, principal recurso de agua de la ciudad, debido a un vertido de 4-metilciclohexanometanol (4-MCHM). Dada la trascendencia del episodio, se pueden ya encontrar en la bibliografía varios artículos sobre el mismo desde distintas perspectivas: de carácter descriptivo y análisis general, incluyendo la percepción de los consumidores y consecuencias; o bien sobre aspectos concretos, como la determinación analítica por cromatografía de gases-espectrometría de masas, análisis sensorial para la determinación de los umbrales de olor del producto, o la caracterización de las propiedades fisicoquímicas y olfativas del 4-MCHM distinguiendo entre los isómeros *cis* y *trans* del compuesto. Este evento, que fue declarado emergencia estatal y federal, desencadenó actuaciones en diversos frentes. Uno de ellos fue la caracterización del olor del agente causante del episodio, que mayoritariamente fue calificado como regaliz (*licorice*). De esta forma, este término ha entrado a formar parte del léxico de los olores y sabores del agua potable y, muy probablemente, será incorporado en la próxima versión de la rueda de gustos y olores consensuada por la comunidad científica internacional en el marco del método del Flavour Profile Análisis (FPA).



El presente artículo se centra en la vertiente sensorial, fundamentalmente en dos aspectos: la disponibilidad de un nuevo descriptor; y la trascendencia de la isomería en la molécula del 4-MCHM. En el escrito se usa la terminología más habitual para el compuesto, aunque 4-metilciclohexil-metanol es estrictamente más correcta según el criterio de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). También puede nombrarse como 4-metilciclohexil-1-carbinol. Se remite al lector interesado en los detalles del evento, su gestión y las lecciones aprendidas, muchas, a las referencias indicadas en la sección de bibliografía.

El episodio y la crisis

La contaminación del río Elk se produjo por una fuga de cerca de 40.000 litros de un producto técnico que contenía fundamentalmente 4-MCHM, de una industria química situada 2 km aguas arriba de la captación de la planta potabilizadora de Kanawha Valley. Dicha instalación abastece a 300.000 personas de nueve condados del sudoeste del estado de Virginia. El 4-MCHM técnico se utiliza como agente de proceso en la industria minera del carbón y en su composición se encuentran otros diversos productos orgánicos como minoritarios [1-4].

Los residentes de la zona rápidamente se apercibieron de un olor dulce, a regaliz indicaron algunos, que procedía del agua del grifo y que rápidamente se difundía por las viviendas. Una vez localizado el origen del problema, se hizo pública la prohibición del consumo de agua para uso de boca e higiene personal, que se mantuvo durante diez días.

Es bien sabido que los temas de salud pública y protección civil están muy bien regulados en Estados Unidos a nivel federal. El manual CERC (Crisis and Emergency Risk Communication), de ámbito federal y actualizado en 2012, proporciona directrices para una efectiva comunicación por parte de instituciones públicas y *stakeholders* en las cinco etapas características de un episodio: precrisis, inicial, desarrollo, resolución y evaluación.

Sin embargo, la gestión del presente episodio es "un *case-study* de lo que no debe hacerse en términos de comunicación de riesgo" [1], como han reconocido las autoridades sanitarias locales. La praxis deficiente se concentró en las fases iniciales del episodio, mientras que la etapa final de evaluación cabe considerarla como muy satisfactoria. Hubo lentitud en la prohibición del consumo de agua de la red, de forma que cuando está se promulgó la población ya la había consumido durante muchas horas. La información sobre la naturaleza del agente contaminante no fue clara y se minimizó su posible

Río Elk, a su paso por Charleston, en cuyas orillas puede observarse el episodio de contaminación.



Control analítico en el río Elk tras la declaración del episodio.



Abastecimiento de agua potable en camiones cuba a los ciudadanos de Charleston. Escuelas y comercios tuvieron que suspender su actividad.



toxicidad. De hecho, la circunstancia de que el producto contenía, además del MCHM, otras sustancias (aunque minoritarias), por ejemplo dos propilenglicol-fenil-éteres, no se hizo público hasta unas semanas después. Por ello, el episodio ha sido considerado como una buena fuente de lecciones aprendidas [1-4].

Ricard Devesa Garriga: el agua, sus gustos y olores

Ricard Devesa Garriga es doctor ingeniero químico por el Instituto Químico de Sarriá, Universidad Ramon Llull, Barcelona. Inició su carrera profesional como integrante del plan de formación de personal investigador del Ministerio de Educación y Ciencia, y colaborador de la cátedra de Química Analítica de la citada universidad. Posteriormente ha desarrollado su actividad en el terreno del control de calidad en los sectores químico-farmacéutico, ambiental y de los laboratorios independientes de servicios. Es actualmente responsable del Área de Química de la Dirección de Calidad del Agua en Aigües de Barcelona. Frecuentemente ha compatibilizado esta actividad con la docencia universitaria y la investigación. En el terreno de los gustos y olores en aguas, es autor en los últimos años de numerosos artículos y capítulos de libro en publicaciones internacionales. Estrechamente vinculado a la International Water Association (IWA), ha sido secretario del grupo profesional Off Flavours in the Aquatic Environment. Actualmente es miembro del comité del 'Tastes, Odours and Algal Toxins in Drinking Water Resources and Aquaculture'.



Un nuevo descriptor: regaliz

Desde muy antiguo, los tratados de análisis de aguas han descrito la presencia de olores y sabores, tanto de origen natural (aguas sulfhídricas, magnésicas, etc.) como antropogénico, y han proporcionado una relación de términos para facilitar su calificación. Así, en el popular tratado de Rodier [11], se apuntan los siguientes: aromático, balsámico, químico (subdividido en cloro, hidrocarburo, medicinal y sulfuroso), desagradable, pescado, terroso, turba, fecal, hierba, moho y pantanoso. En el caso concreto del término medicinal, este se asocia actualmente a subproductos de la cloración, pero en la acepción clásica de Rodier (viene indicado ya desde las primeras ediciones de la obra) se refiere a la contaminación del recurso de agua por sustancias químicas (fenoles, por ejemplo). Como puede verse en su conjunto, la relación es muy amplia y heterogénea e incluye descriptores típicamente naturales (turba, hierba) y otros de origen antrópico (hidrocarburo, medicinal), además del cloro como característico del tratamiento de desinfección.

El tratamiento de la información disponible sobre gustos y olores en el sector, que ha ido creciendo de forma sostenida en los últimos tiempos, ha hecho posible la confección de una rueda de descriptores específica para el agua potable [10]. La rueda permite disponer de una clasificación de las distintas sensaciones ordenadas por familias (por ejemplo, vegetación) y subfamilias (floral, afrutado, madera, etc.) y se ha convertido en una herra-

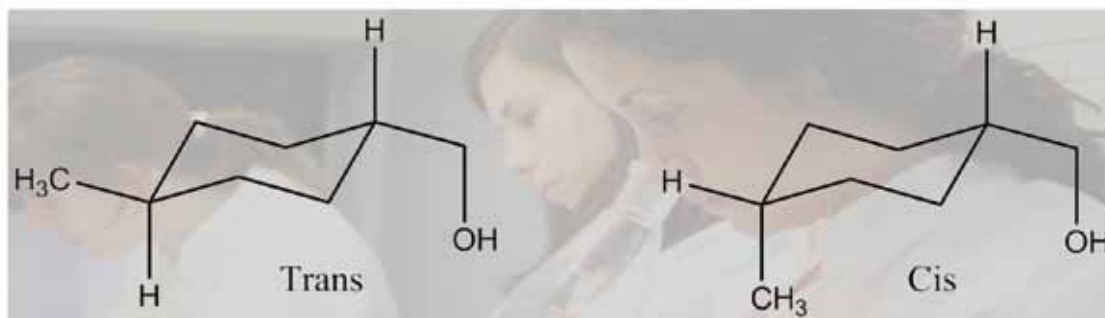
mienta extremadamente útil en la sistematización de los episodios: calificación/ definición del olor, identificación de los compuestos responsables, determinación de su origen, y medidas a tomar para su resolución.

El 4-MCHM es un candidato a engrosar la relación de referencias reales, en este caso del descriptor regaliz. Es un compuesto extremadamente oloroso, con un umbral de detección por parte de un panel no entrenado de consumidores inferior a 1 µg/L [6,7]. Un panel profesional es capaz de detectarlo a concentraciones inferiores al método de análisis más sensible disponible por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) que se sitúa en 0,5 µg/L [5]. El umbral de identificación, es decir aquel a partir del cual se detecta el compuesto y además se es capaz de definirlo, es inferior a 10 µg/L (en agua a 20 °C). Regaliz fue el término más utilizado, pero muchos otros fueron citados, como dulce, fruta, químico, etc. Se entienden las reclamaciones de los consumidores teniendo en cuenta que el trabajo analítico de campo indicó concentraciones habituales en los grifos de los consumidores superiores a 1.000 µg/L [4].

La posición del 4-MCHM en la rueda no puede predecirse a día de hoy, pues a priori tanto puede incluirse en la familia de olor 'químico/hidrocarburo' junto con dioxanos y dioxolanos (dulce, medicinal), y xileno/metil-tercbutil-éter (disolvente dulce), como en el grupo de 'hierba/vegetación/madera' junto con el *cis*-3-hexen-1-ol (hierba) y el β-ciclocitral (heno, madera, tabaco dulce).



Figura 1. Isómeros geométricos del 4-MCHM.



Conviene aclarar que con el término *licorice* el consumidor norteamericano se refiere a la golosina con extracto de regaliz, de color negro, y no a la raíz de la planta (*Glycyrrhiza glabra*) propiamente dicha, para mascar, que se consume muy poco en Estados Unidos en la actualidad.

4-MCHM. ¿Cis o trans?

Los mecanismos fisiológicos de la olfacción, que en definitiva son los que gobiernan el olor y sabor de las aguas por vía directa y retronasal respectivamente, son tremendamente complejos. Una prueba de ello es que compuestos muy similares químicamente pueden presentar olores apreciablemente distintos y que, por el contrario, moléculas que nada tienen que ver estructuralmente puedan tener olores muy parecidos. El olor a tierra, que tantos problemas ocasiona a las plantas de tratamiento en primavera, es ocasionado generalmente por la geosmina o el metilisoborneol producidos por algunas algas. El olor de ambas especies es muy similar, prácticamente indistinguible para la mayoría de las personas, y en cambio, las moléculas son radicalmente distintas. Las metoxipiracinas, que también producen este olor aunque son menos frecuentes, son formulaciones que tampoco tienen nada que ver con los dos productos anteriores.

Pero esto no es todo. Algunos compuestos presentan enantiomería, es decir, dos o más moléculas con idéntica fórmula química, misma estructura, pero que difieren tan solo en la orientación espacial de algún grupo de átomos, de forma que una es la imagen especular de la otra (como la mano derecha respecto de la izquierda). Y es bien conocido que algunos de estos enantiómeros huelen francamente distinto [12]. En el caso específico de la geosmina en aguas, se ha comprobado [13] que los dos enantiómeros tienen una olor cualitativamente parecida, pero el isómero (+) tiene una potencia olorosa cuatro veces superior a la del isómero (-).

El caso del 4-MCHM es espectacular. La isomería es en este caso de tipo cis-trans, dependiendo si en la molécula (**Figura 1**) los dos sustituyentes, oxidrilo (OH) y metilo (CH₃), están en el mismo lado (*cis*) o bien contrapuestos (*trans*) en su anclaje en el anillo de seis átomos de carbono.

Los isómeros pueden presentar propiedades fisicoquímicas distintas y, por ello, ha sido necesario estudiar por separado el *cis* y *trans*-4-MCHM para evaluar su comportamiento en el episodio (movilidad, tratamiento de eliminación, afectación del medio ambiente, etc.). El resultado del estudio [8,9] es que las diferencias entre los pares de valores de los dos isómeros son de significación muy distinta según el parámetro. El momento dipolar y el volumen molar son muy similares. Una diferencia estadísticamente significativa, teniendo en cuenta la incertidumbre de las determinaciones experimentales, se ha encontrado en el coeficiente de reparto octanol-agua (K_{ow}) -un 30% superior para el *trans*-, y en la solubilidad en agua -cerca del 30 % superior para el *cis*-. Una gran diferencia se observa en las isotermas de adsorción de Freundlich sobre carbón activo, indicando que el isómero *trans* se adsorbe más del doble. Pero en el caso del olor (en fase vapor, por cromatografía de gases-*sniffing*), la diferencia es enorme, puesto que mientras el umbral de detección del isómero *trans* es de 0,060 µg/L (en aire), el del isómero *cis* es 120 µg/L, es decir, 2.000 veces superior.

El isómero *trans* es el compuesto que da olor, definido como regaliz o dulce. La molécula *cis* es mucho menos odorífera y su olor queda más indeterminado, citándose los descriptores regaliz, dulce, fresas y fruta pasada. El isómero *trans*, que además es el más abundante en la composición del producto técnico (2/3:1/3 aproximadamente) es, por tanto, el principal responsable del olor del 4-MCHM.


Conclusión

El grave episodio de contaminación del río Elk en Charleston, Estados Unidos, es una fuente muy valiosa de lecciones aprendidas sobre la gestión de episodios y emergencias en abastecimientos de agua. Cerca de dos años después de su declaración, una abundante bibliografía hace posible conocer los detalles de cómo se desarrolló el suceso.

El estudio del 4-MCHM pone de manifiesto que las propiedades fisicoquímicas y, por tanto, su comportamiento medioambiental (movilidad, toxicidad, etc.) y en los tratamientos de potabilización de las aguas, son isómero-dependientes. En consecuencia, debe disponerse de documentación técnica de los isómeros y de técnicas analíticas capaces de determinarlos individualmente con sensibilidad suficiente.

Así mismo, en el terreno del análisis sensorial, el episodio ha propiciado que el término *regaliz* forme ya parte del léxico del sector del agua. El olor del 4-MCHM se debe fundamentalmente al isómero *cis*, que es un potentísimo agente odorífero.

Bibliografía

- [1] Manuel, J. (2014). Crisis and emergency risk communication: Lessons from the Elk River spill. *Environ. Health Perspect.*, núm.122(8), págs. 214-219.
- [2] Rosen, J.S.; Whelton, A.J.; McGuire, M.J.; Clancy, J.L.; Bartrand, T.; Eaton, A.; Patterson, J.; Dourson, M.; Nance, P.; Adams, C. (2014). The crude MCHM chemical spill in Charleston, W.Va. *J. Am. Water Works Assoc.*, núm. 106:9, págs. 65-74.
- [3] Schade, C.P.; Wright, N.; Gupta, R.; Latif, D.A.; Jha, A.; Robinson, J. (2015). Self-reported household impacts of large-scale chemical contamination of the public water supply, Charleston, West Virginia, USA. *PLoS One*, 10(5):e0126744.
- [4] Whelton, A.J.; McMillan, L.; Connell, M.; Kelley, K.M.; Gill, J.P.; White, K.D.; Gupta, R.; Dey, R.; Novy, C. (2014). Residential tap water contamination following the Freedom Industries chemical spill: perceptions, water quality, and health impacts. *Environ. Sci. Technol.*, DOI: 10.1021/es5040969.
- [5] Foreman, W.T.; Rose, D.L.; Chambers, D.B.; Crain, A.S.; Murtagh, L.K.; Thakellapalli, H.; Wang, K.K. (2014). Determination of (4-methylcyclohexyl)methanol isomers by heated purge-and-trap GC/MS in water samples from the 2014 Elk River, West Virginia, chemical spill. *Chemosphere* DOI: 10.1016/j.chemosphere. 2014.11.006.
- [6] McGuire, M.J.; Rosen, J.; Whelton, A.J.; Suffet, I.H. (2014). An unwanted licorice odor in a West Virginia water supply. *J. Am. Water Works Assoc.*, núm. 106(6), págs. 72-82.
- [7] McGuire, M.J.; Suffet, I.H.; Rosen, J. (2014). Consumer panel estimates of odor thresholds for crude 4-ethylcyclohexanemethanol. *J. Am. Water Works Assoc.*, núm. 106(10), págs. 445-458.
- [8] Gallagher, D.L.; Phetxumphou, K.; Smiley, E.; Dietrich, A.M. (2014). Tale of two isomers: Complexities of human odor perception for cis- and trans-4-methylcyclohexane methanol from the chemical spill in West Virginia. *Environ. Sci. Technol.*, DOI: 0.1021/es5049418.
- [9] Dietrich, A.M.; Thomas, A.; Zhao, Y.; Smiley, E.; Shanaiah, N.; Ahart, M.; Charbonnet, K.A.; DeYonker, N.J.; Alexander, W.A.; Gallagher, D.A. (2015). Partitioning, aqueous solubility, and dipole moment data for cis and trans-(4-methylcyclohexyl)methanol, principal contaminants of the West Virginia chemical spill. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, núm 2, págs. 123-127.
- [10] American Public Health Association (APHA), AWWA, WEF (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22th ed. Washington DC, USA.
- [11] Rodier, J. (1996). *L'Analyse de L'Eau*. 8e éd. Dunod, París.
- [12] Bentley, R. (2006). The nose as a stereochemist. *Enantiomers and Odor. Chem. Rev.*, núm. 106, págs. 4.099-4.112.
- [13] Piriou, P.; Devesa, R.; de Lalande, M.; Glucina, K. (2009). European reassessment of MIB and geosmin perception in drinking water. *J. Water Supply - Aqua*, núm 58(8), pág. 532. 

ACCEDA A MÁS REPORTAJES
Y ARTÍCULOS EN
WWW.TECNOAQUA.ES