

## DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA y ANALISIS QUIMICO APLICADO

### DETERMINACION POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA DE Cu, Fe, Zn y Mn EN AGUAS DE CONSUMO DE LA PROVINCIA DE GRANADA

M<sup>a</sup>C. López Martínez; J. Romero Ruiz; L. Romero Monreal y R. Garcia-Villanova

#### RESUMEN

Por espectrofotometría de absorción atómica se ha determinado en muestras de aguas de bebida cobre, hierro, cinc y manganeso. No se han encontrado niveles superiores de cobre a los permitidos por la legislación. Las concentraciones de cinc se encuentran en las aguas analizadas en el mismo orden de exigencia del organismo humano. En siete muestras de agua de bebida se han detectado hierro en cantidades superiores a lo admitido como valor normal por la legislación. En siete muestras se ha encontrado manganeso en cantidades superiores a las admitidas.

#### SUMMARY

Copper, iron, zinc and manganese were determined by atomic absorption spectrophotometry on drinkable water. Levels of copper higher than those allowed by law were not found. The concentrations of zinc in the analysed water were according to the same order of human organism demand. Some quantities of iron in higher levels than those considered as normal by law were detected in seven samples of drinkable water. The content of manganese was higher than amounts allowed in seven samples.

#### INTRODUCCION

Los elementos Cu, Zn, Fe y Mn contribuyen entre otros al conjunto total de elementos minerales que integran la dieta y en proporciones elevadas pueden resultar nocivos.

Con relación al cobre se puede encontrar en las aguas naturales en contenidos menores a 1 mg/l. Aparte de las contaminaciones industriales o de los tratamientos agrícolas, este metal proviene habitualmente de la corrosión de las tuberías y

más raramente constituye el residuo de un tratamiento de las algas por sales de cobre. En esta línea Waters (1) realiza un trabajo relativo a la corrosión interna en servicios de aguas de bebida.

El cinc, al ser considerado un elemento esencial en el organismo humano, la carencia de este catión puede originar retraso en el crecimiento, acrodermatitis enterohepática, hipoplasia tímica, anemia, hipogonadismo y hasta puede dar lugar a efectos teratogénicos. La ingestión de cantidades excesivas produce intoxicaciones agudas (Murphy) (2) y crónicas con efectos broncopulmonares descritos por Chmielewski (3). En las aguas de bebida se ha descrito la presencia de cinc como consecuencia de la corrosión de tuberías galvanizadas (Sato y col. y Milani) (4 y 5) y Sharpe y col. (6) han estudiado los efectos corrosivos de la acidez en galvanizados de tuberías de Pensilvania.

Las necesidades de hierro del organismo humano se estiman entre 2-3 mg/día aún cuando la ingesta debe elevarse debido a dificultades en la absorción. El límite de 50 mg/litro dado por la legislación para este elemento en aguas de bebida obedece a que concentraciones superiores al nivel indicado comunican al agua sabor desagradable y una turbidez rojiza y la hacen por tanto inaceptable para la bebida y otros usos domésticos como el lavado de ropa.

Por último hemos de considerar las funciones múltiples del manganeso en el organismo. Loach y Muenster (7) han observado cómo una deficiencia de manganeso en los cartilagos conduce a una reducción de hexosaminas y ácidos urónicos al ser esencial este catión en la síntesis de mucopolisacáridos (8). Kemmerer y cols. (9) y Orent y cols. (10) han descrito defectos en la evolución, degeneración testicular y aumento de la mortalidad infantil debido a deficiencias de manganeso en el organismo. Es cofactor en reacciones enzimáticas como la fosforilación, síntesis del colesterol y ácidos grasos (11) además de poseer efectos hipoglucemiantes como ha confirmado Belyaev (12).

De cuanto antecede consideramos que el interés del presente trabajo estriba en proporcionar datos actualizados del contenido de dichos cationes en las aguas de bebida de Granada y provincia.

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Material*

— Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer, modelo 103.

### *Reactivos*

Sulfato de cobre cristalizado, cinc metal, hierro metal, manganeso metal, ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico concentrado, todos de procedencia Merck (R.A.).

Las disoluciones patrón se prepararon a la concentración de 1000 ppm:

- Disolución de cobre.— 3,9273 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en agua bidestilada hasta 1000 ml.
- Disolución de cinc.— 1,000 g de cinc disuelto en 3,6 ml de ácido clorhídrico concentrado y agua bidestilada hasta 1000 ml.
- Disolución de Fe.— 1,000 g de Fe se disuelve en caliente con 50 ml en disolución de ácido nítrico (1:1) y agua bidestilada hasta 1000 ml.
- Disolución de manganeso.— 1,000 g de manganeso disuelto en muy pequeño volumen de disolución de ácido nítrico (1:1) y ácido clorhídrico al 1 por ciento hasta 1000 ml.

A partir de estas disoluciones y a diluciones convenientes se construyeron las rectas de calibrado en el siguiente rango de concentraciones: Cu, 0,25 – 3 ppm; Cinc, 0,1 – 1 ppm; Hierro, 0,25 – 4 ppm y Manganeso, 0,02 – 2 ppm.

Las medidas de absorbancia en el espectrofotómetro se realizaron a las siguientes longitudes de onda: Cu, 3247 Å; Zn, 2139 Å; Fe, 2483 Å y Mn 2795 Å. La rendija para Cu y Zn, 7 Å; Fe y Mn, 2 Å. La llama oxidante empleada en todos los casos fue la de aire-acetileno.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 1 representa un esquema de la provincia de Granada y los puntos donde se recogieron muestras de agua para las determinaciones en municipios de población superior a los 400 habitantes.

En la figura 2 se exponen los resultados encontrados de Fe, Cu y Zn en las 93 muestras correspondientes a la red municipal (R.M.) y algunas de fuentes autorizadas para el consumo público (fuentes).

En todos los casos, las cifras que se indican corresponden a la media de tres determinaciones concordantes.

Con relación a los componentes metálicos determinados considerados como "no deseables" en el Real Decreto 1423/1982 (B.O.E. de 29 de Junio de 1982) se puede observar que el cobre, en todos los casos, está en concentraciones muy inferiores al límite señalado en el Real Decreto citado (1500 mg/l así como el cinc.

El hierro se encuentra entre cantidades no detectables hasta una muestra de agua de fuente ferruginosa con 1,85 ppm autorizada para el consumo cuando la legislación señala un nivel máximo de 200 mg (0,2 ppm). Del resto de las muestras, cuatro rebasan ligeramente la concentración máxima permitida y dos muestras alcanzan niveles de 0,40 y 0,52 ppm respectivamente.

La concentración máxima de manganeso señalada por el Real Decreto ya indicado es de 50 mg/litro (0,05 ppm). Este nivel está rebasado en siete muestras y

más raramente constituye el residuo de un tratamiento de las algas por sales de cobre. En esta línea Waters (1) realiza un trabajo relativo a la corrosión interna en servicios de aguas de bebida.

El cinc, al ser considerado un elemento esencial en el organismo humano, la carencia de este catión puede originar retraso en el crecimiento, acrodermatitis enterohepática, hipoplasia tímica, anemia, hipogonadismo y hasta puede dar lugar a efectos teratogénicos. La ingestión de cantidades excesivas produce intoxicaciones agudas (Murphy) (2) y crónicas con efectos broncopulmonares descritos por Chmielewski (3). En las aguas de bebida se ha descrito la presencia de cinc como consecuencia de la corrosión de tuberías galvanizadas (Sato y col. y Milani) (4 y 5) y Sharpe y col. (6) han estudiado los efectos corrosivos de la acidez en galvanizados de tuberías de Pensilvania.

Las necesidades de hierro del organismo humano se estiman entre 2-3 mg/día aún cuando la ingesta debe elevarse debido a dificultades en la absorción. El límite de 50 mg/litro dado por la legislación para este elemento en aguas de bebida obedece a que concentraciones superiores al nivel indicado comunican al agua sabor desagradable y una turbidez rojiza y la hacen por tanto inaceptable para la bebida y otros usos domésticos como el lavado de ropa.

Por último hemos de considerar las funciones múltiples del manganeso en el organismo. Loach y Muenster (7) han observado cómo una deficiencia de manganeso en los cartilagos conduce a una reducción de hexosaminas y ácidos urónicos al ser esencial este catión en la síntesis de mucopolisacáridos (8). Kemmerer y cols. (9) y Orent y cols. (10) han descrito defectos en la evolución, degeneración testicular y aumento de la mortalidad infantil debido a deficiencias de manganeso en el organismo. Es cofactor en reacciones enzimáticas como la fosforilación, síntesis del colesterol y ácidos grasos (11) además de poseer efectos hipoglucemiantes como ha confirmado Belyaev (12).

De cuanto antecede consideramos que el interés del presente trabajo estriba en proporcionar datos actualizados del contenido de dichos cationes en las aguas de bebida de Granada y provincia.

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Material*

— Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer, modelo 103.

### *Reactivos*

Sulfato de cobre cristalizado, cinc metal, hierro metal, manganeso metal, ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico concentrado, todos de procedencia Merck (R.A.).

Las disoluciones patrón se prepararon a la concentración de 1000 ppm:

- Disolución de cobre.— 3,9273 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en agua bidestilada hasta 1000 ml.
- Disolución de cinc.— 1,000 g de cinc disuelto en 3,6 ml de ácido clorhídrico concentrado y agua bidestilada hasta 1000 ml.
- Disolución de Fe.— 1,000 g de Fe se disuelve en caliente con 50 ml en disolución de ácido nítrico (1:1) y agua bidestilada hasta 1000 ml.
- Disolución de manganeso.— 1,000 g de manganeso disuelto en muy pequeño volumen de disolución de ácido nítrico (1:1) y ácido clorhídrico al 1 por ciento hasta 1000 ml.

A partir de estas disoluciones y a diluciones convenientes se construyeron las rectas de calibrado en el siguiente rango de concentraciones: Cu, 0,25 – 3 ppm; Cinc, 0,1 – 1 ppm; Hierro, 0,25 – 4 ppm y Manganeso, 0,02 – 2 ppm.

Las medidas de absorbancia en el espectrofotómetro se realizaron a las siguientes longitudes de onda: Cu, 3247 Å; Zn, 2139 Å; Fe, 2483 Å y Mn 2795 Å. La rendija para Cu y Zn, 7 Å; Fe y Mn, 2 Å. La llama oxidante empleada en todos los casos fue la de aire-acetileno.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 1 representa un esquema de la provincia de Granada y los puntos donde se recogieron muestras de agua para las determinaciones en municipios de población superior a los 400 habitantes.

En la figura 2 se exponen los resultados encontrados de Fe, Cu y Zn en las 93 muestras correspondientes a la red municipal (R.M.) y algunas de fuentes autorizadas para el consumo público (fuentes).

En todos los casos, las cifras que se indican corresponden a la media de tres determinaciones concordantes.

Con relación a los componentes metálicos determinados considerados como "no deseables" en el Real Decreto 1423/1982 (B.O.E. de 29 de Junio de 1982) se puede observar que el cobre, en todos los casos, está en concentraciones muy inferiores al límite señalado en el Real Decreto citado (1500 mg/l así como el cinc.

El hierro se encuentra entre cantidades no detectables hasta una muestra de agua de fuente ferruginosa con 1,85 ppm autorizada para el consumo cuando la legislación señala un nivel máximo de 200 mg (0,2 ppm). Del resto de las muestras, cuatro rebasan ligeramente la concentración máxima permitida y dos muestras alcanzan niveles de 0,40 y 0,52 ppm respectivamente.

La concentración máxima de manganeso señalada por el Real Decreto ya indicado es de 50 mg/litro (0,05 ppm). Este nivel está rebasado en siete muestras y

una de ellas alcanza a 200 mg/litro. El resto están entre cantidades no detectables hasta los límites señalados por la legislación (fig. 3).

De la información que nos ofrece este estudio se puede concluir que salvo las excepciones ya señaladas, Granada y provincia posee una buena calidad de aguas de consumo en lo que respecta a los microelementos aquí estudiados.

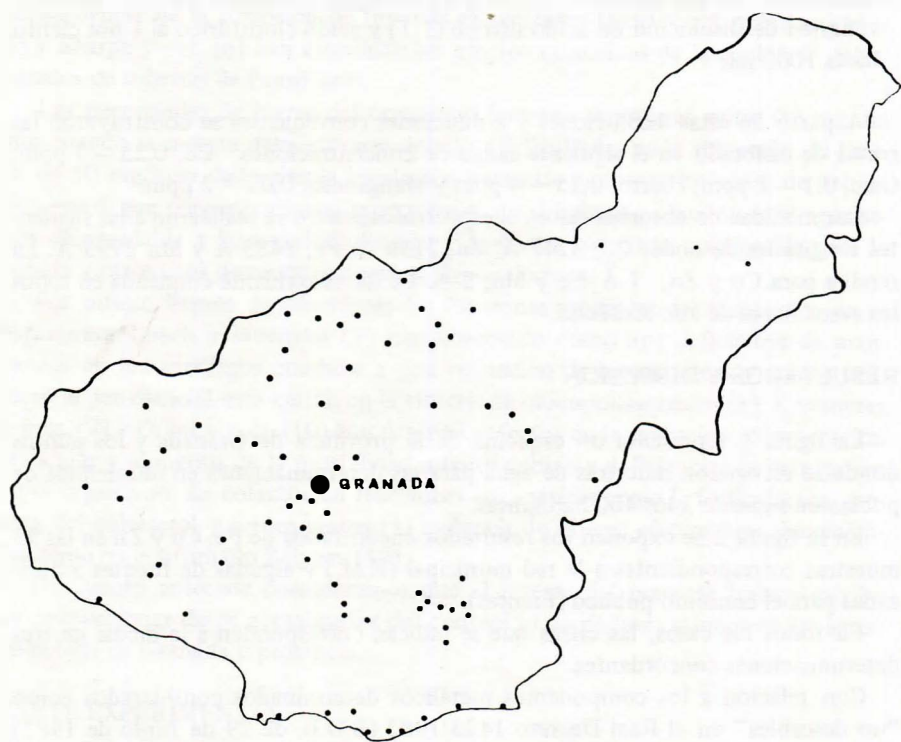


Figura 1.— Puntos de la toma de muestras de aguas de bebida en la provincia de Granada.

Cu  
Zn  
Fe

FIGURA 2.- NIVELES DE COBRE, CINC E HIERRO EN AGUAS DE BEBIDA DE GRANADA Y PROVINCIA.

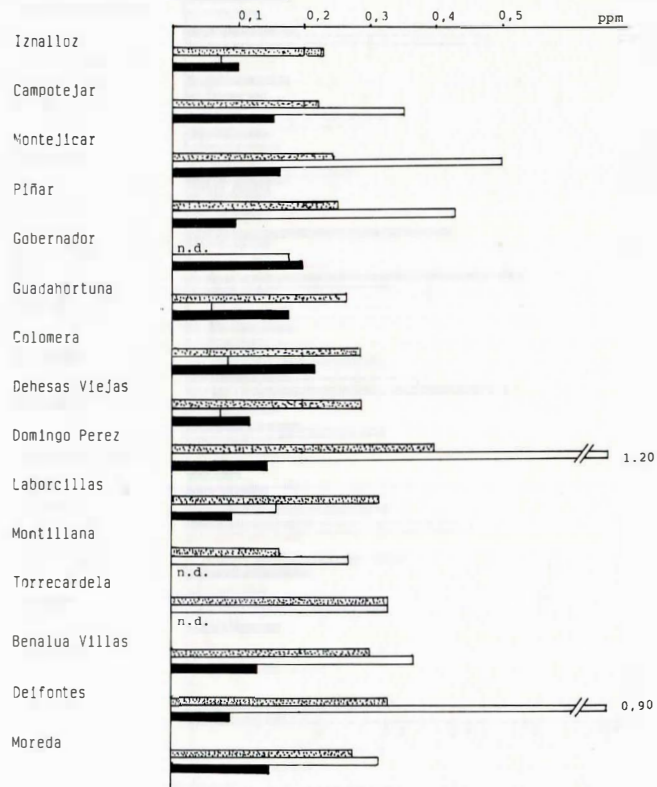


FIGURA 2.- (Continuación)

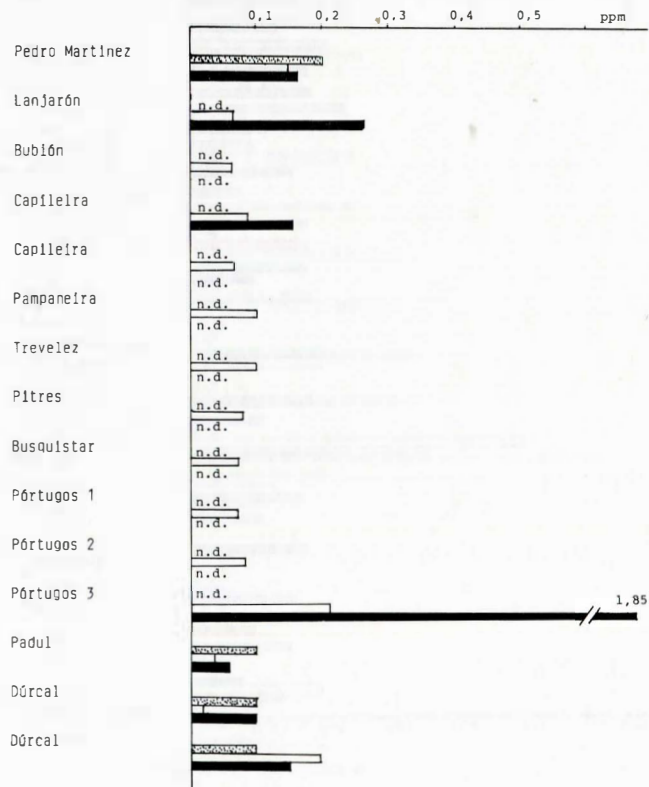


FIGURA 2.- (Continuación)

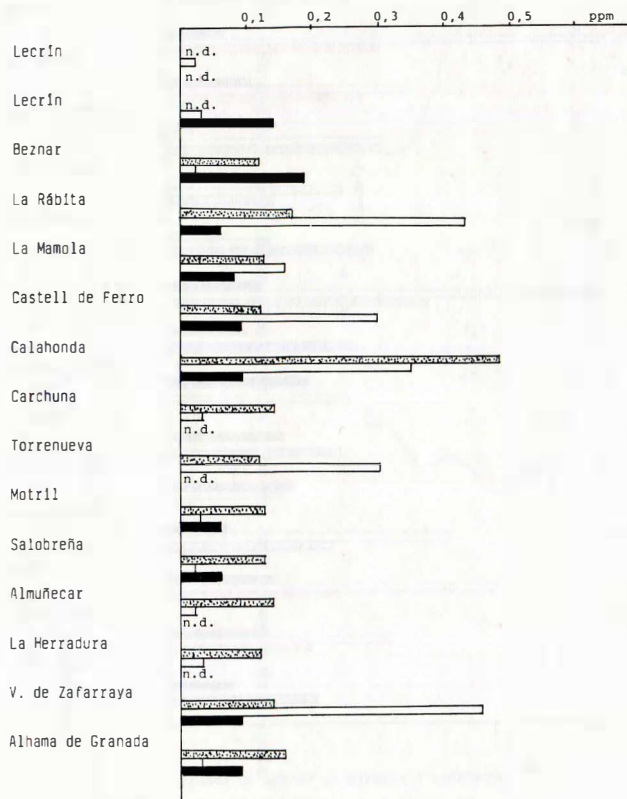


FIGURA 2.- (Continuación)

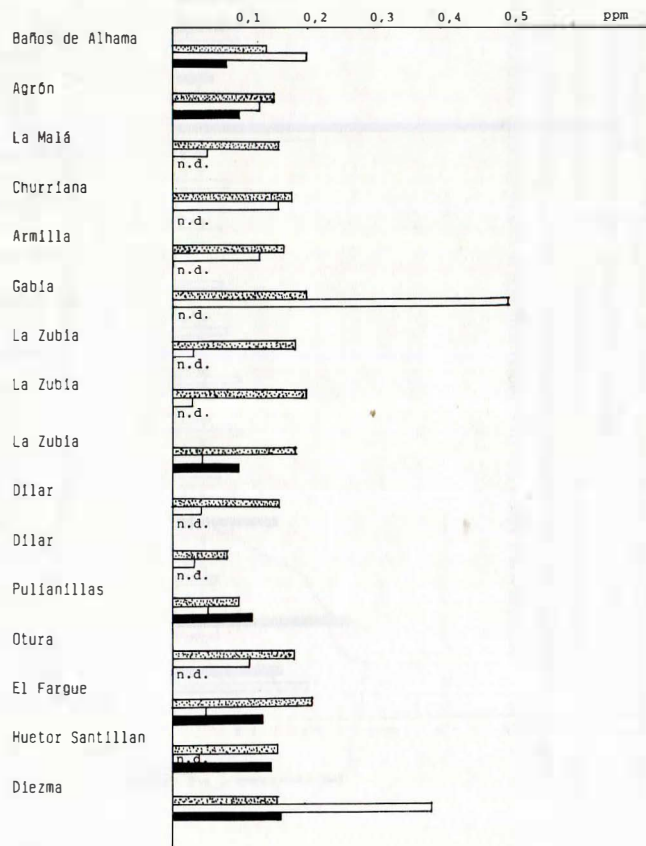




FIGURA 2.- (Continuación)

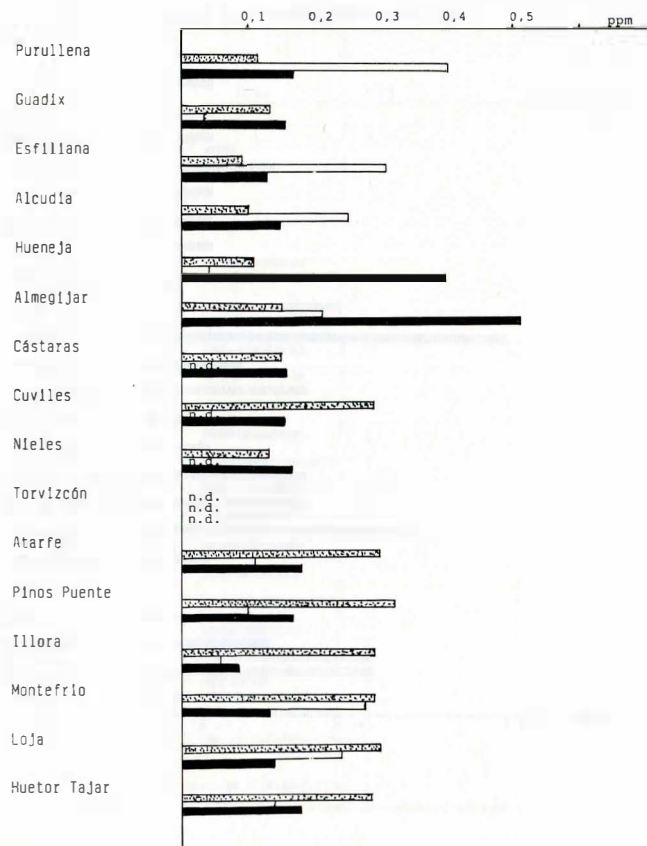


FIGURA 2.- (Continuación)

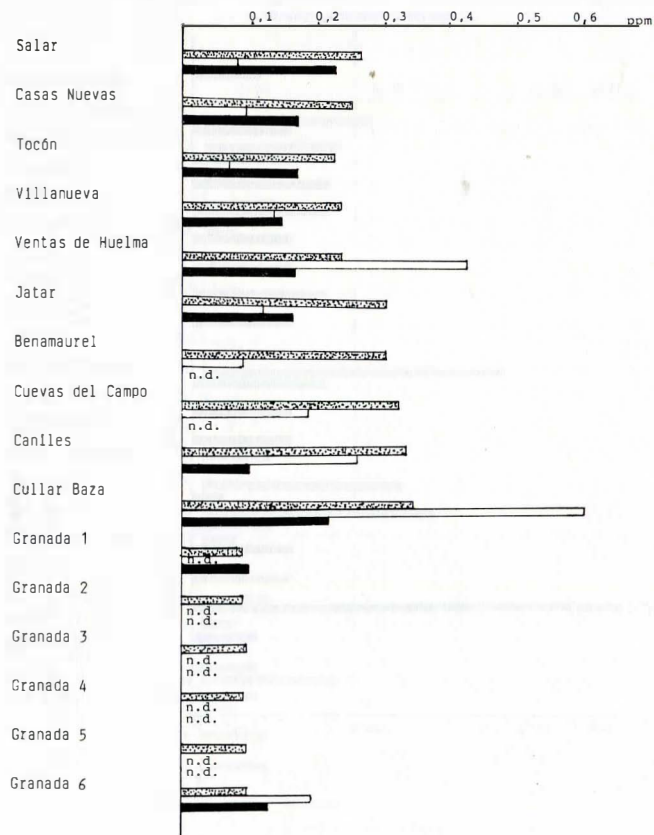


FIGURA 3.- NIVELES DE MANGANESO EN AGUAS DE BEBIDA DE Granada y provincia.

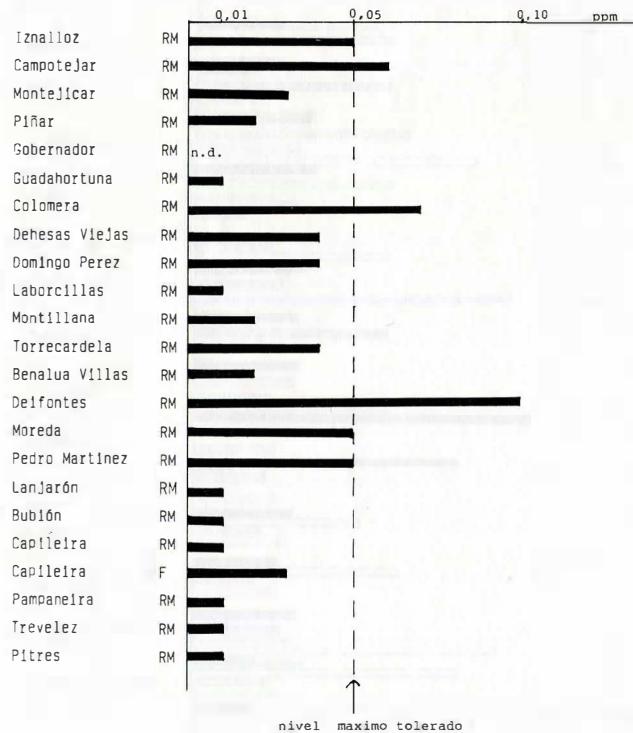


FIGURA 3.- (Continuación)

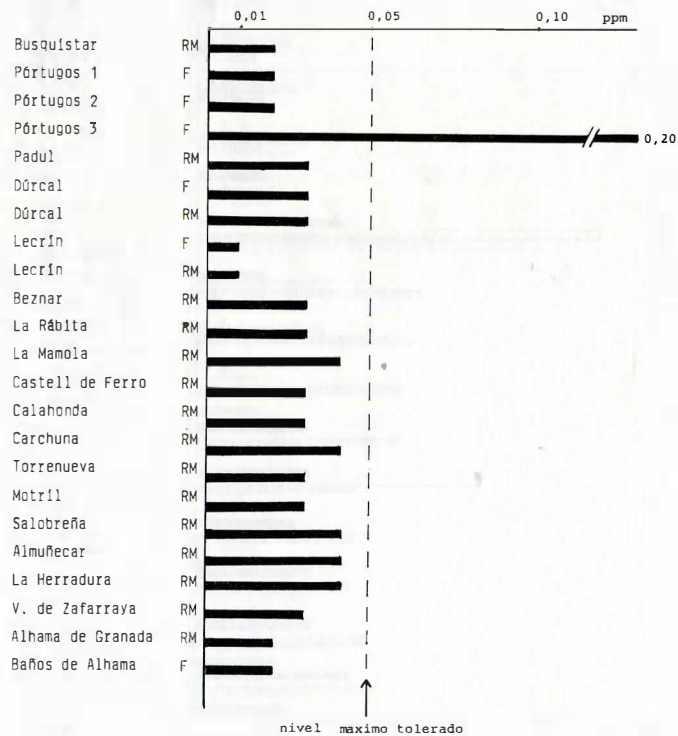
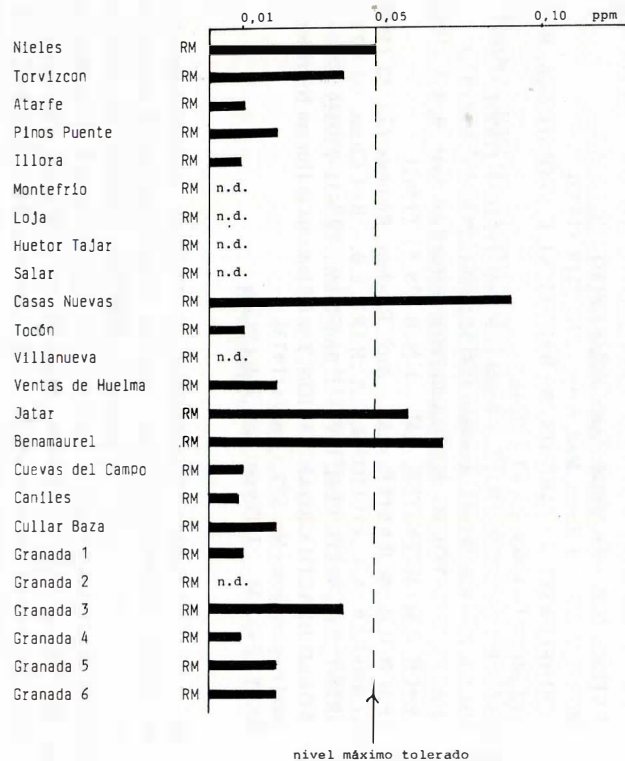
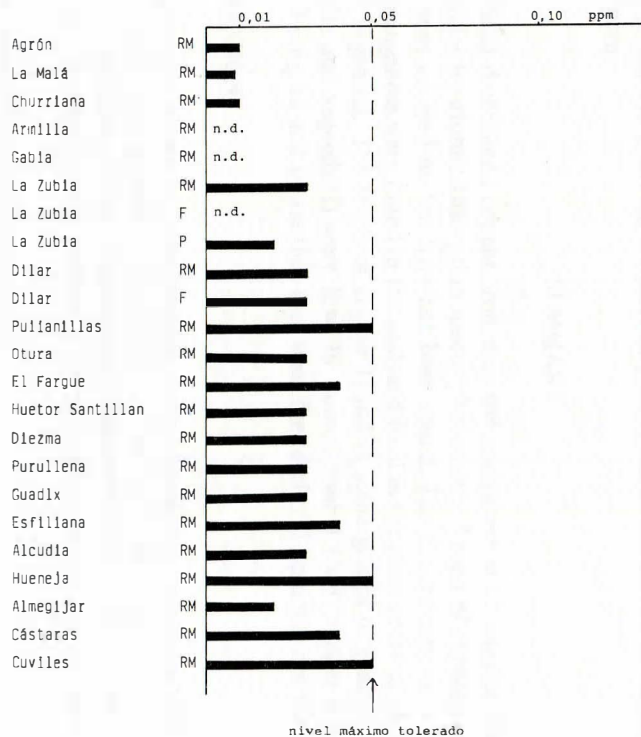


FIGURA 3.- (Continuación)

FIGURA 3.- (Continuación)



## BIBLIOGRAFIA

1. WATERS, D.M. – An. Waters Assoc., 97, 1 (1977).
2. MURPHY, J.V. – J. Amer. Med. Assoc., 212, 2119 (1970).
3. CHMIELEWSKI, J.; JAREMIN, B.; BARTNICKI, C.; KONIECZKA, R. – Biul. Inst. Med. Morsk Gdasky, 25, 43 (1974).
4. SATO, K.; YANAGIMOTO, K. – Yosni Ta Maisni, 19, 1499 (1977).
5. MILAN, B. – Gas. Wasser. Agwasser, 58, 362 (1978).
6. SHARPE, W.E.; YOUNG, E.S. – Acid Precip. Effec Ecol. Syst., 9, 365 (1982).
7. LEACH, R.M.; MUENSTER, A.M. – J. Nutr., 78, 51 (1962).
8. LEACH, R.M.; MUENSTER, A.M. – Arch. Biochem. Biophys. 133, 22 (1969).
9. KEMMERER, A.R.; EIVEHJEM, C.A.; HART, E.B. – Biol. Chem., 92, 623 (1931).
10. ORENT, E.R.; McCOLLUM, E.V. – J. Biol. Chem., 92, 651 (1931).
11. WORLD HEALTH ORGANITATION, Trace Elements in Human Nutrition. WHO Technical Report Series No. 532, Genova (1973).
12. BELYAEV, P.M. – J. Physiol., 25, 741 (1938).