

Contenido de magnesio y calcio en aguas del área costera Mediterránea del sureste de España y su relación con la actividad industrial

Magnesium and calcium content in waters from the Mediterranean coastal area of south-eastern Spain and their relation with industrial activity

JODRAL A, NAVARRO M*, LÓPEZ H, LÓPEZ MC

Departamento de Nutrición y Bromatología, Facultad Farmacia, Universidad de Granada,
E-18071 Granada, España (Correo electrónico: nalarcon@ugr.es)

*Autor de contacto

RESUMEN

Se han determinado los niveles de calcio y magnesio en aguas (potables, de riego, residuales y marinas) de la zona industrial y costera del sureste de España. Las muestras de agua acidificadas fueron analizadas por espectrometría de absorción atómica. Previamente las muestras fueron tratadas con 0,2 ml de LaCl_3 (10 mg/mL La) como modificador de matriz. Las concentraciones de magnesio oscilaron entre 18,2 $\mu\text{g/L}$ y 2286,7 $\mu\text{g/L}$ y las de calcio desde 48,8 $\mu\text{g/L}$ a 627,1 $\mu\text{g/L}$. Los niveles medios de magnesio y calcio en aguas marinas fueron significativamente superiores ($P < 0,001$). Las concentraciones de magnesio encontradas en los diferentes grupos de aguas estuvieron lineal y significativamente correlacionadas con los niveles de calcio correspondientes ($r = 0,942$; $P < 0,001$). La actividad humana e industrial no influyó en los niveles de magnesio y calcio en las aguas de riego y marinas de la zona. Sin embargo, los efluentes de la fábrica de papel existente en la zona y los de origen doméstico aumentaron significativamente las concentraciones de calcio en las aguas residuales.

PALABRAS CLAVE: Magnesio. Calcio. Aguas. EAA. Actividad humana e industrial.

ABSTRACT

Magnesium and calcium levels in waters (potable, irrigation, waste and sea waters) from a coastal and industrial zone in south-eastern Spain, have been determined. Acidified water samples were analysed by atomic absorption spectrometry. The samples were previously treated with a matrix modifier consisting in 0.2 mL of LaCl_3 (10 mg/mL La). Magnesium concentrations ranged from 18.2 $\mu\text{g/L}$ to 2286.7 $\mu\text{g/L}$ and those for calcium from 48.8 $\mu\text{g/L}$ to 627.1 $\mu\text{g/L}$. Mean magnesium and calcium levels in sea water samples were significantly higher ($P < 0.001$). Magnesium concentrations found in different water groups were significantly and linearly related with corresponding calcium levels ($r = 0.942$; $P < 0.001$). Human and industrial activity did not influence magnesium and calcium levels in irrigation and sea waters of the zone. Nevertheless, effluents from the paper factory existing in the zone and from domestic origin increased significantly the calcium concentrations in waste waters.

KEY WORDS: Magnesium. Calcium. Waters. AAS. Human and industrial activity.

Fecha de recepción: 18-04-07

Fecha aceptación: 06-06-07

INTRODUCCIÓN

Algunos estudios han señalado el posible efecto protector de la dureza del agua (el calcio y magnesio son los minerales responsables de ella) frente a varias patologías como el cáncer o las enfermedades cardiovasculares¹⁻². Existe una evidencia sustancial, de que el consumo de agua con altos niveles de calcio, podría reducir el riesgo de desarrollo y aparición de piedras en la orina producidas por el oxalato cálcico³.

Por otro lado, el agua puede constituir una fuente importante en la ingesta diaria a través de la dieta de calcio (8,86%) y magnesio (12,86%), para individuos del sureste de España².

La mayor fuente de cationes divalentes, como el calcio y el magnesio, en las aguas superficiales es la degradación desde las rocas calcáreas sedimentarias y suelos, junto con la magnitud de la degradación unida a la reactividad de la roca, el área superficial y el tiempo de contacto entre la roca y las aguas subterráneas, así como con el pH correspondiente del suelo⁴⁻⁶. Además, los niveles de los elementos en las aguas están influenciados por otros factores medioambientales como las escorrentías superficiales, las aguas subterráneas, la disolución desde el sedimento, la deposición desde la atmósfera y las actividades antropogénicas⁷⁻⁸. Se sabe que existe una alta variabilidad en el calcio y magnesio en las aguas de diferentes tipos y localizaciones, debido a las variaciones en la geología de la región y a las interacciones del agua y la roca⁹. Por tanto el transporte de los iones disueltos en las aguas, como el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , se encuentra considerablemente afectado por la actividad humana, que acelera la velocidad natural de la exposición del agua a la corteza terrestre y el deterioro de las rocas⁸. Además, se ha observado que las aguas residuales de la fábrica de papel tenían elevados niveles de calcio¹⁰, que influyeron en el proceso de precipitación, en un sistema de escala completa. Nirel y Lazzarotto¹¹ propusieron el uso de relaciones de concentración de elementos conservadores, como la conductividad/Ca, como herramienta valiosa para el control de la calidad del agua, que expresa la estabilidad de la química de ésta. Las variaciones de conductividad/Ca se incrementan en el punto de polución¹¹, independientemente del efecto de la dilución corriente abajo por el grado de flujo, que implica un descenso en la

INTRODUCTION

Some studies have pointed out the possible protective effect of water hardness (calcium and magnesium are the mineral responsible for it) against several pathologies like cancer or cardiovascular diseases¹⁻². There is substantial evidence that the consumption of water with high levels of calcium could reduce the risk of developing urinary stones produced by calcium oxalate³.

On the other hand, water can constitute an important source to the daily dietary intakes of calcium (8.86%) and magnesium (12.86%), both values for individuals from south-eastern Spain².

The major source of divalent cations like calcium and magnesium in surface waters is weathering of calcareous sedimentary rocks and soils, with the extent of weathering linked to the reactivity of the rock, the surface area and time of contact between the rock and the groundwater as well as corresponding soil's pH⁴⁻⁶. Additionally, element levels in waters are influenced by other environmental factors such as surface runoff, groundwater, dissolution from sediment, deposition from the atmosphere and anthropogenic activities⁷⁻⁸. Therefore, due to variations in the regional geology and water/rock interactions, high variability in calcium and magnesium occurs in waters from different locations and in different types of water⁹. In this sense the transport of dissolved ions in waters such as Ca^{2+} and Mg^{2+} is considerably affected by the human activity which accelerates the natural speed of water exposition to the terrestrial crust and the waste of the rocks⁸. Additionally, it has been found that the waste waters from a paper factory had high-calcium levels¹⁰, which influenced the precipitation process in a full-scale system. On the other hand, Nirel and Lazzarotto¹¹ proposed the use of concentration ratios of conservative elements like conductivity/Ca as valuable tool for water quality control expressing the stability of water chemistry. In this sense the conductivity/Ca variations increase in case of point pollution¹¹ independently of the effect of dilution by flow rate downstream, which implies a concentration decrease leading to false negative diagnosis of pollution impact.

In the present study a common mineralization and determination procedure for the analytical measurement of magnesium and calcium in 62

concentración, que conduce al diagnóstico falso y negativo del impacto de la polución.

En el presente estudio se ha desarrollado un procedimiento común de mineralización y determinación, para la medida analítica de magnesio y calcio en 62 muestras de varios tipos de agua (potables, de riego, residuales y marinas) del área de Motril (sureste de España). También se ha realizado el estudio de las posibles correlaciones entre ambos elementos en los grupos de agua establecidos. En el área referida están localizados varios centros industriales. A la vez esta zona es un área agrícola, con características geográficas y climáticas específicas que permiten obtener varias cosechas por año, con un uso profuso de fertilizantes¹²⁻¹³. En consecuencia, también se ha considerado el estudio de la posible influencia de las actividades industriales y agrícolas en el contenido de magnesio y calcio en las aguas y cultivos de la zona colindante, tal como fue previamente realizado por nuestro grupo de investigación¹²⁻¹⁵.

MATERIAL Y MÉTODOS

Muestreo

Las muestras de agua se tomaron de las aguas de bebida de las casas de Motril (sureste de España) de los canales de riego del río Guadalfeo, de la rambla de las Brujas y también directamente del mar Mediterráneo. Se recogieron sesenta y dos muestras (11 de agua potable, 33 de riego, 8 de aguas residuales y 10 de aguas marinas) y se conservaron en vasos de polietileno hasta su análisis, mediante la adición de 2,0 mL de HNO₃ por cada 100 mL de muestra (equivalente a una acidez del 1,3%) como se indicó en otro lugar¹².

Métodos analíticos

La determinación de magnesio y calcio se realizó directamente en las muestras acidificadas, adecuadamente diluidas con agua Milli-Q, de acuerdo con las concentraciones del elemento presentes en las mismas. Se llevó a cabo la adición de 0,2 mL de la solución de LaCl₃ como modificador de matriz para evitar la interferencia del fosfato^{13,16-17}.

samples of several types of water (potable, irrigation, waste and sea waters) from the Motril area (south-eastern Spain) was performed. The study of possible relationships between both elements in the water groups established was also done. In the referred area, several industrial centres are located. Concomitantly, this zone is an agricultural area with specific geographical and climatic characteristics which allow obtain several harvests per year with a profuse use of fertilizers¹²⁻¹³. Consequently, the study of the possible influence of the industrial and agricultural activities on the magnesium and calcium contents in waters and crops of the surrounding zone, as it was previously done for other elements by our research group¹²⁻¹⁵, was also considered.

MATERIAL AND METHODS

Sampling

Water samples were taken from the household drinking water of Motril (south-eastern Spain), irrigation channels from the Guadalfeo river, gully of Brujas and also directly from the close Mediterranean sea. Sixty-two samples namely 11 potable waters, 33 irrigation waters, 8 waste waters and 10 sea waters were taken, kept in polyethylene vessels and preserved until the analysis by addition of 2.0 mL of HNO₃ per 100 mL of sample (equivalent to 1.3% acidity) as indicated elsewhere¹².

Analytical methods

Magnesium and calcium determination was directly performed in acidified samples which were adequately diluted with Milli-Q water according to element concentrations present in samples. The adding of 0.2 mL of LaCl₃ solution as matrix modifier in order to avoid the phosphate interferences^{13,16-17}, was done.

The presence of matrix interferences was checked by comparing the slopes of the calibration graph and the standard addition methods applied to different samples from all groups of waters considered (data not shown). Only for calcium was observed the existence of them; therefore, for this element the samples were analysed by the standard addition method by adding amounts

La presencia de interferencias de matriz fue comprobada mediante la comparación de las pendientes de los métodos de la recta de calibración y el de adición estándar, a diferentes muestras de todos los grupos de agua considerados (datos no incluidos). Solamente, para el calcio se observó su existencia; por lo tanto, para este elemento las muestras se analizaron por el método de adición estándar, mediante adición de cantidades de calcio que oscilaron entre 0,00 μg y 1,50 μg a 6 alícuotas de la misma muestra. Las determinaciones de calcio y magnesio se llevaron a cabo por aspiración directa en la llama del espectrómetro de absorción atómica con una lámpara de cátodo hueco mixta de calcio y magnesio, siguiendo las condiciones de uso recomendadas (10 mA; se seleccionó una anchura de rendija espectral de 0,7 nm para aislar las longitudes de onda de 285,2 nm para el calcio y 422,7 nm para el magnesio). Todas las muestras y blancos se trataron y diluyeron mediante el mismo procedimiento. Los datos fueron corregidos mediante los valores de los blancos, los cuales fueron usualmente muy bajos para este método.

Para las condiciones instrumentales usadas, el límite de detección analítico para el calcio fue de 110 ng y para el magnesio de 5 ng (Tabla 1). Las concentraciones determinadas en el patrón de referencia certificado de agua de río (SLRS-3, National Research Council, Canada), fueron de $5,9 \pm 0,4 \mu\text{g/mL}$ para un valor certificado de $6,0 \pm 0,4 \mu\text{g/mL}$ para el calcio, y de $1,5 \pm 0,3 \mu\text{g/mL}$ para un valor certificado de $1,6 \pm 0,3 \mu\text{g/mL}$ para el magnesio.

of calcium ranging from 0.00 to 1.50 μg to 6 aliquots of the same sample. Magnesium and calcium determinations were carried out by direct aspiration into the flame of an atomic absorption spectrometer fitted with a calcium-magnesium hollow cathode lamp, following the recommended operating conditions (10 mA; a spectral slit width of 0.7 nm was selected to isolate the 285.2 nm line for magnesium and 422.7 nm line for calcium). All samples and blanks were treated and diluted using the same procedure. The data were corrected for blank values which were very low for this method. For the instrumental conditions used the analytical detection limit was 5 ng for magnesium and 110 ng for calcium (Table 1). The mean concentrations determined in the certified river water reference material (SLRS-3, National Research Council, Canada) were $5.9 \pm 0.4 \mu\text{g/mL}$ for a certified value of $6.0 \pm 0.4 \mu\text{g/mL}$ for the magnesium, and $1.5 \pm 0.3 \mu\text{g/mL}$ for a certified value μ of $1.6 \pm 0.3 \mu\text{g/mL}$ for the calcium.

TABLA 1. Características analíticas para la determinación del calcio y el magnesio en muestras de agua mediante espectrometría de absorción atómica a la llama.

TABLE 1. Analytical characteristics for magnesium and calcium determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry.

Elemento	LD ^a (ng/mL)	MC ^b (ng)	Exactitud ^c (%)	Precisión, DER ^d (%)
Mg	5	55	99,55 \pm 2,04	3,59 \pm 1,50
Ca	110	48	99,40 \pm 2,18	4,09 \pm 1,92

^aLímite de detección.

^bMasa característica o sensibilidad que se refiere a los ng correspondientes a 0.0044 unidades de miliabsorbancia.

^cExactitud expresada como porcentaje de recuperación medio obtenido mediante los ensayos de recuperación del analito adicionado en varias muestras de agua ($n=4$).

^dDesviación estándar relativa media obtenida mediante medidas repetidas ($n=7$) en varias muestras de agua ($n=4$).

Estadística

Los resultados obtenidos se expresaron como media \pm desviación estándar (DE). La comparación de las medias se realizó mediante el análisis de la varianza, con el empleo del paquete estadístico Statgraphics 6,0 con un intervalo de confianza del 95%. Los resultados fueron analizados para determinar las diferencias en las concentraciones de magnesio y calcio según la categoría del agua. La comprobación de diferencias significativas entre los grupos de agua, se realizó empleando el test de la *t* de Student cuando la variable cumplió con las condiciones paramétricas, y con el test de Kruskal-Wallis cuando éstas fueron no paramétricas. También se realizaron estudios de regresión lineal, entre las concentraciones de magnesio y calcio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las características analíticas del método propuesto demostraron su validez (Tabla 1). El límite de detección y la sensibilidad fueron adecuados para el intervalo de concentraciones de magnesio y calcio encontrados, y estuvieron en concordancia con los hallazgos realizados por otros investigadores. Los resultados obtenidos en el estudio de la precisión y la exactitud, mediante el empleo del patrón de referencia certificado de agua de río, muestran que la técnica analítica utilizada es adecuada para la determinación conjunta de ambos elementos en los varios tipos de agua considerados.

Las concentraciones de magnesio y calcio en los diferentes tipos de agua analizados están recogidas en la Tabla 2. Los niveles medios de magnesio ($1231,9 \pm 427,9 \mu\text{g/mL}$) y calcio ($484,3 \pm 127,2 \mu\text{g/mL}$) determinados en las muestras de agua marina fueron significativamente superiores que las concentraciones medidas en los otros grupos de muestras de agua (potable, residual y de riego). Adicionalmente, para las concentraciones de calcio medidas en los distintos tipos de agua estudiados, el test no paramétrico de Kruskal-Wallis mostró que los niveles de este elemento eran estadísticamente distintos entre los 4 grupos de agua ($P < 0,001$). Con el objeto de comprobar que medias eran significativamente diferentes entre ellas, se empleó el gráfico de "Box-and-Whisker" seleccionándose específicamente la

Statistics

The results obtained were expressed as mean and standard deviation (SD). Comparison of means was performed by one-way analysis of variance, by using the Statgraphics 6.0 package with a 95% confidence interval. Results were analysed to determine differences in magnesium and calcium concentrations according to water category. The assessment of significant differences between water groups was made using Student's *t*-test when the variable fulfilled parametric conditions, and the Kruskal-Wallis' test when conditions were non-parametric. Linear regression analysis between magnesium and calcium concentrations, was also done.

RESULTS AND DISCUSSION

The analytical characteristics of the proposed method demonstrated its validity (Table 1). The detection limit and sensitivity were suitable for the range of magnesium and calcium concentrations encountered and agreed with estimates found by other researchers. Results obtained in the study for both precision and accuracy using the certified river water reference material show that the analytical technique used is appropriate for the concomitant determination of both elements in the several types of water considered.

Water magnesium and calcium concentrations in different types of samples analysed are shown in Table 2. Mean magnesium ($1231.9 \pm 427.9 \mu\text{g/mL}$) and calcium ($484.3 \pm 127.2 \mu\text{g/mL}$) levels determined in sea water samples were significantly higher than element concentrations measured in the other groups of water samples (potable, waste and irrigation waters). Additionally, for the calcium concentrations measured in the different types of water considered, the non-parametric Kruskal-Wallis' test showed that calcium levels were statistically different among the four water groups considered ($P < 0.001$). In order to determine which medians are significantly different from which others, the Box-and-Whisker Plot and specifically the median notch option was selected. The application of this test showed that additionally to that stated above, calcium concentrations in waste waters were statistically higher than those of potable waters (Table 2). This finding is prob-

opción del punto medio. Su aplicación mostró que adicionalmente a lo declarado anteriormente, las concentraciones de calcio en las aguas residuales fueron estadísticamente superiores a las de las aguas potables (Tabla 2). Este hallazgo es debido probablemente a que la descarga de los vertidos domésticos e industriales, de la fábrica de papel existente en la zona, a la rambla de las Brujas, de la cual las aguas residuales fueron recogidas, originó un ligero incremento en las concentraciones de calcio presentes en ellas. Este resultado coincide con el observado previamente por Batstone y col.¹⁰ sobre los elevados niveles de calcio presentes en las aguas residuales procedentes de una factoría de papel. Sin embargo, Batstone y col.⁹ determinaron niveles de calcio entre 400-700 $\mu\text{g/mL}$ en las aguas residuales de la fábrica de papel, considerablemente superiores a los medidos por nosotros (102,5 \pm 37,5 $\mu\text{g/mL}$). También Kabdasli y col.¹⁸ en las aguas residuales de una industria de curtido de pieles, determinaron niveles de calcio entre 186,0 $\mu\text{g/mL}$ y 265,0 $\mu\text{g/mL}$ y de magnesio entre 55,0 $\mu\text{g/mL}$ y 62,0 $\mu\text{g/mL}$, considerablemente mayores para el calcio y similares para el magnesio a los medidos por nosotros en aguas residuales (Tabla 2). Por otro lado, Van Lier y Bonz¹⁹ indicaron que los ciclos cerrados usados en las factorías de papel, van a acumular compuestos tales como el calcio hasta que se alcanza el equilibrio con el producto final. Por lo tanto, la precipitación incontrolada de CaCO_3 en el proceso del bucle puede afectar a la producción del papel, así como al funcionamiento y eficiencia del proceso usado en el sistema de tratamiento del agua.

ably due to the fact that domestic and industrial effluents' discharge (paper factory existing in the zone) to the gully of Brujas from which waste waters were collected, originated a slightly increase in calcium concentrations in them. This finding coincides with that previously observed by Batstone et al.¹⁰ about the high calcium levels present in paper factory waste waters. Nevertheless, Batstone et al.¹⁰ determined calcium levels between 400-700 $\mu\text{g/mL}$ in paper factory waste waters considerably higher than those measured by us (102.5 \pm 37.5 $\mu\text{g/mL}$). Also, Kabdasli et al.¹⁸ in leather tanning industry waste waters determined calcium levels from 186.0 $\mu\text{g/mL}$ to 265.0 $\mu\text{g/mL}$ and magnesium levels from 55.0 $\mu\text{g/mL}$ to 62.0 $\mu\text{g/mL}$, considerably higher for the calcium and similar for the magnesium, to those measured by us in waste waters (Table 2). On the other hand Van Lier and Bonz¹⁹ indicated that closed cycles used in paper factories will accumulate compounds such as calcium until the equilibrium with the end-product is reached. Therefore, uncontrolled CaCO_3 precipitation in the process loop may affect the paper production process, as well as the operation and efficiency of the process water treatment system.

TABLA 2. Concentraciones de magnesio y calcio en aguas del sureste de España.
TABLE 2. Magnesium and calcium concentrations in waters from south-eastern Spain.

Muestra	<i>n</i>	Mg ($\mu\text{g/mL}$), media \pm DE	Ca ($\mu\text{g/mL}$), media \pm DE
Aguas potables	11	23,5 \pm 6,9	55,9 \pm 5,6 ^a
Aguas residuales	8	45,1 \pm 21,5	102,5 \pm 37,5 ^a
Aguas de riego	33	29,6 \pm 12,5	80,5 \pm 31,6
Aguas marinas	10	1231,9 \pm 427,9 ^b	484,3 \pm 127,2 ^b

^a $P < 0,001$, los niveles en las aguas residuales fueron significativamente superiores a los de las aguas potables.

^b $P < 0,001$, los niveles de magnesio y calcio en las aguas marinas fueron significativamente superiores a los de los grupos restantes.

Para determinar la influencia de la actividad industrial en los niveles de magnesio y calcio en las aguas de riego ($n= 33$) y marinas ($n= 10$), éstas fueron divididas en dos grupos dependiendo de su origen geográfico: área industrializada, que incluye las muestras tomadas de las estaciones de muestreo (canales de riego y zona costera Mediterránea) localizadas en las inmediaciones de las industrias existentes en el área (industria papelera, depósitos de petróleo, central térmica y el puerto y la ciudad de Motril); y el área no industrializada¹²⁻¹³. El estudio estadístico indicó, que los niveles de magnesio y calcio medidos en las aguas de riego (Tabla 3) y marinas (Tabla 4) del área industrializada, no fueron significativamente diferentes a los encontrados en las muestras de la no industrializada. Sin embargo, para ambos elementos, las concentraciones medias en las aguas de riego recogidas del área no industrializada fueron inferiores (Tabla 3). Para las aguas marinas, sólo para el magnesio, las concentraciones medias en las muestras recogidas del área no industrializada fueron menores (Tabla 4).

In order to determine the influence of the industrial activity on magnesium and calcium levels present in irrigation waters ($n= 33$) and sea waters ($n= 10$), these were divided into two groups depending of their geographic origin: industrialized area, which includes samples taken from sampling stations (irrigation channels and Mediterranean coastal zone) located around industries existing in the area (paper mill, petrol tanks, industrial complex, power station, port of Motril and Motril city); and the non-industrialized area¹²⁻¹³. The statistical study indicated that magnesium and calcium levels measured in irrigation (Table 3) and sea water (Table 4) samples of the industrialized area were not significantly different than those found in samples of the non-industrialized one. Nevertheless, for both elements, mean concentrations for irrigation waters collected from the non-industrialized area were lower (Table 3). For sea waters, only for magnesium, mean concentrations for samples collected from the non-industrialized area were lower (Table 4).

TABLA 3. Concentraciones de magnesio y calcio medidas en las aguas de riego del sureste de España dependiendo de su localización.

TABLE 3. Magnesium and calcium concentrations measured in irrigation waters from south-eastern Spain depending on their location.

Localización del punto de muestreo	<i>n</i>	Mg (µg/mL), media ^a ± DE	Ca (µg/mL), media ^a ± DE
Área industrializada	8	34,2 ± 19,3	90,7 ± 47,5
Área no industrializada	25	28,4 ± 10,4	77,2 ± 25,0

^a $P > 0,05$.

TABLA 4. Concentraciones de magnesio y calcio medidas en aguas de mar del sureste de España dependiendo de su localización.

TABLE 4. Magnesium and calcium concentrations measured in sea waters from south-eastern Spain depending on their location.

Localización del punto de muestreo	<i>n</i>	Mg (µg/mL), media ^a ± SD	Ca (µg/mL), media ^a ± SD
Área industrializada	6	1131,0 ± 572,5	461,8 ± 162,9
Área no industrializada	4	1107,0 ± 117,9	518,0 ± 42,6

^a $P > 0,05$.

En aguas potables la concentración media de magnesio fue de $23,5 \pm 6,9 \mu\text{g/mL}$, la cual es superior a la determinada en aguas potables de Italia²⁰ ($17,0 \pm 1,0 \mu\text{g/mL}$) o en aguas de bebida domésticas de Riyadh²¹ (Arabia Saudí; $8,53 \pm 6,18 \mu\text{g/mL}$). Sin embargo, Hernández y col.²² durante el análisis de los niveles de calcio presentes en aguas potables de distintas localizaciones en las islas Canarias (España), encontraron concentraciones similares en aguas de las áreas de San Felipe ($21,9 \mu\text{g/mL}$) y La Laguna ($20,1 \mu\text{g/mL}$), o incluso superiores en aguas de las áreas del Ortigal ($47,3 \mu\text{g/mL}$) o Santa Cruz de Tenerife ($32,9 \mu\text{g/mL}$). Para el calcio, las concentraciones medias ($55,9 \mu\text{g/mL}$) y el rango determinados ($48,8-63,9 \mu\text{g/mL}$) en aguas potables en el presente estudio son mayores a los valores encontrados por Salinas y col.²³ en aguas potables de Badajoz (oeste de España; $26,4 \mu\text{g/mL}$); o por Hernández y col.²² en las de las islas Canarias ($3,9-18,9 \mu\text{g/mL}$). No obstante, Moynihan y col.²⁴ encontraron niveles de calcio ($300 \mu\text{g/mL}$) en aguas de Northumbrian mucho mayores que los nuestros. En Portugal Alvares-Ribeiro y Machado²⁵ encontraron niveles de calcio en aguas de bebida entre $2,2$ y $94,5 \mu\text{g/mL}$, los cuales incluyen las concentraciones determinadas en nuestro estudio. En general, los niveles de magnesio y calcio en aguas potables del sureste de España son bajos.

Las aguas de riego normalmente tienen su origen en los ríos y manantiales. El nivel medio de magnesio determinado en las aguas de riego del río Guadalfeo (sureste de España) fue $29,6 \pm 12,5 \mu\text{g/mL}$ (Table 2). Al comparar con los valores encontrados en la bibliografía para aguas de distintos países, hemos comprobado que los nuestros son superiores, a los indicados por Schlesinger²⁶ en aguas de ríos de Sudamérica ($1,5 \mu\text{g/mL}$) y de Europa-Asia ($5,6 \mu\text{g/mL}$); por Nogueira y col.²⁷ ($0,12-3,5 \mu\text{g/mL}$) en aguas de río de Brasil; o por Iwashita y Shimamura⁸ ($3,96 \pm 1,13 \mu\text{g/mL}^{-1}$) en aguas del río Sagami (Japón). Sin embargo, Girotti y col.²⁰ determinaron concentraciones de magnesio en aguas de pozos de Italia ($80,2 \pm 1,2 \mu\text{g/mL}$), considerablemente mayores, probablemente debido a la disolución y por lo tanto enriquecimiento en magnesio de las aguas naturales, durante los procesos de lixiviación y de drenaje a través de las varias capas del suelo. De manera similar a lo declarado para el magnesio, las concentraciones de calcio en el

In potable waters mean magnesium concentration was $23.5 \pm 6.9 \mu\text{g/mL}$ which is higher than those determined in potable waters from Italy²⁰ ($17.0 \pm 1.0 \mu\text{g/mL}$) or in households drinking waters from Riyadh²¹ (Saudi Arabia; $8.53 \pm 6.18 \mu\text{g/mL}$). However, Hernandez et al.²² during the analysis of calcium levels present in potable waters from different locations in the Canarian islands (Spain) found similar concentrations in waters from the San Felipe ($21.9 \mu\text{g/mL}$) and La Laguna ($20.1 \mu\text{g/mL}$) areas, or even higher in waters from the Ortigal ($47.3 \mu\text{g/mL}$) or Santa Cruz de Tenerife ($32.9 \mu\text{g/mL}$) area. For calcium, mean concentrations ($55.9 \mu\text{g/mL}$) and range ($48.8-63.9 \mu\text{g/mL}$) determined in potable waters in the present study are higher to values found by Salinas et al.²³ for potable waters from Badajoz (Western Spain; $26.4 \mu\text{g/mL}$) or by Hernandez et al.²² in samples from Canarian Islands ($3.9-18.9 \mu\text{g/mL}$). However Moynihan et al.²⁴ found calcium levels ($300 \mu\text{g/mL}$) in waters from Northumbrian very much higher than ours. In Portugal Alvares-Ribeiro and Machado²⁵ found calcium levels in drink waters between $2.2 \mu\text{g/mL}$ and $94.5 \mu\text{g/mL}$ which include concentrations determined in our study. In general, magnesium and calcium levels measured in potable waters from south-eastern Spain are low.

Irrigation waters normally have their origin in rivers and springs. The mean magnesium level determined in irrigation waters from the Guadalfeo river was $29.6 \pm 12.5 \mu\text{g/mL}$ (Table 2). By comparing them with those found in literature for water from different countries we checked that ours are higher, to those indicated by Schlesinger²⁶ (1.5 and $5.6 \mu\text{g/mL}$) in river water from South America and Europe-Asia, respectively; by Nogueira et al.²⁷ ($0.12-3.5 \mu\text{g/mL}$) in river waters from Brasil; or by Iwashita and Shimamura⁸ ($3.96 \pm 1.13 \mu\text{g/mL}$) in waters from the Sagami river (Japan). However, Girotti et al.²⁰ determined magnesium concentrations in well water from Italy ($80.2 \pm 1.2 \mu\text{g/mL}$) considerably higher, probably due to the dissolution and, therefore, enrichment by magnesium of natural waters during the leaching and draining processes through several layers. Similarly to that stated for magnesium, calcium concentrations in the present study ($80.5 \pm 31.6 \mu\text{g/mL}$) are very much higher than levels found by other researchers for natural waters from different origin. In this sense Schlesinger²⁶ pointed out mean calcium concen-

presente estudio ($80,5 \pm 31,6 \mu\text{g/mL}$) son muy superiores a los niveles encontrados por otros investigadores en aguas naturales de diferentes orígenes. En este sentido, Schlesinger²⁶ indicó niveles medios de calcio de $3,1 \mu\text{g/mL}$ para aguas naturales de Sierra Nevada (sureste España); Nogueira y col.²⁷ encontraron $7,6 \mu\text{g/mL}$; y Walkins y col.²⁸ determinaron concentraciones de calcio que oscilaron desde $1,9 \mu\text{g/mL}$ a $8,8 \mu\text{g/mL}$ en aguas del río Tarawera de Nueva Zelanda. De forma adicional, en el agua de río de distintos continentes Schlesinger²⁶ indicó niveles medios de calcio que oscilaron desde $3,9 \mu\text{g/mL}$ (para ríos australianos) a $31,1 \mu\text{g/mL}$ (para ríos europeos). Iwashita y Shimamura⁸ también encontraron niveles de calcio menores a los nuestros en aguas del río Sagami (Japón; $13,82 \pm 2,44 \mu\text{g/mL}$). A pesar de esto, el nivel medio de calcio encontrado por nosotros se encuentra incluido en el rango de concentraciones indicado por Alonso-Chamorro y Bartoli²⁹ ($0,56-109,9 \mu\text{g/mL}$) en aguas naturales.

Otros investigadores evaluaron la calidad del agua de bebida en la sección etíope del valle Rift del este de África, separándolas entre aguas extraídas de pozos profundos ($>$ de 60 m de profundidad), de pozos someros ($<$ 60 m de profundidad), de manantiales calientes ($T^a > 36^\circ\text{C}$), manantiales ($T^a < 32^\circ\text{C}$) y de ríos. Estos investigadores determinaron niveles de calcio de $12,04 \mu\text{g/mL}$ y de magnesio de $35,66 \mu\text{g/mL}$, ambos inferiores a los encontrados en nuestro estudio en aguas de riego.

En aguas de mar las concentraciones medias medidas de magnesio ($12,04 \mu\text{g/mL}$) y calcio ($35,66 \mu\text{g/mL}$) para aguas del área costera Mediterránea de Motril son similares a aquellas indicadas por otros^{26,30} que señalaron niveles medios de magnesio presentes en aguas de mar de $1294,0 \mu\text{g/mL}$ para el magnesio y $440 \mu\text{g/mL}$ para el calcio. Todas estas elevadas concentraciones de los elementos, se encuentran relacionadas con la alta cantidad de sales disueltas presentes en las aguas marinas, principalmente como sales inorgánicas. Este hecho se encuentra directamente relacionado, con los niveles significativamente superiores de magnesio y calcio en las aguas de mar de la zona, cuando se compararon con los restantes grupos de aguas del presente estudio ($P < 0,001$).

Es interesante remarcar la correlación lineal estadísticamente significativa ($r = 0,942$; $P <$

$3,1 \mu\text{g/mL}$ for natural waters from Sierra Nevada (south-eastern Spain); Nogueira et al.²⁷ found $7.6 \mu\text{g/mL}$; Walkins et al.²⁸ found calcium concentrations ranging from $1.9 \mu\text{g/mL}$ to $8.8 \mu\text{g/mL}$ in waters from the Tarawera river from New Zealand. Additionally, in river waters from different continents, Schlesinger²⁶ reports calcium levels which ranged from $3.9 \mu\text{g/mL}$ (for Australian rivers) to $31.1 \mu\text{g/mL}$ (for European rivers). Iwashita and Shimamura⁸ also found calcium levels lower than ours in water from the Sagami river (Japan; $13.82 \pm 2.44 \mu\text{g/mL}$). Despite this mean calcium levels found by us is included in the concentration range indicated by Alonso-Chamorro and Bartoli²⁹ ($0.56-109.9 \mu\text{g/mL}$) in natural waters.

Other researchers⁹ evaluated the drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift valley separating them into water drawn from deep wells (deeper than 60 m), shallow wells ($<$ 60 m deep), hot springs ($T > 36^\circ\text{C}$), springs ($T < 32^\circ\text{C}$) and rivers. These researchers determined mean magnesium ($12.04 \mu\text{g/mL}$) and calcium ($35.66 \mu\text{g/mL}$) levels, both lower than levels found in our study in irrigation waters.

In sea waters our mean magnesium ($1231.0 \mu\text{g/mL}$) and calcium ($484.3 \mu\text{g/mL}$) concentrations measured for waters from the Mediterranean coastal area of Motril are similar to those indicated by others^{26,30} that reported mean magnesium levels present in sea waters of $1294.0 \mu\text{g/mL}$ and mean calcium levels of $440 \mu\text{g/mL}$. All these high element concentrations are directly related with the high amount of dissolved salts present in sea waters, mainly as inorganic salts. This fact is directly related with the significantly higher magnesium and calcium levels in sea waters of the zone ($P < 0.001$) observed in the present study when compared with remaining water groups.

It is interesting to remark the linear and statistically significant relation ($r = 0.942$; $P < 0.001$) observed between magnesium and corresponding calcium levels determined in all water groups considered. This finding shows the interdependence existing between both elements in waters, such as it has been previously observed in food². This result expresses a similar environmental behaviour and variability of magnesium and calcium in waters. This finding indicates that the anthropogenic activities and environmental factors influencing magnesium and calcium levels in surface waters⁸ (namely surface runoff, groundwater,

0,001) observada entre los niveles de magnesio y los correspondientes de calcio, determinados en todos los grupos de agua considerados. Este hallazgo muestra la interdependencia existente entre ambos elementos en las aguas, tal como fue previamente observado en alimentos². Este resultado expresa un comportamiento medioambiental así como una variabilidad similar, para el magnesio y el calcio en las aguas. Además, indica que las actividades antropogénicas y los factores medioambientales que influyen en los niveles de magnesio y calcio en las aguas superficiales⁸ (escorrentías superficiales, aguas subterráneas, disolución desde sedimentos y deposición desde la atmósfera) son semejantes para ambos elementos. Por lo tanto, el magnesio y el calcio presentan interacciones similares entre el agua y la roca, que facilitan una meteorización directamente conjunta desde las rocas calcáreas sedimentarias (fuente mayoritaria de cationes divalentes) y suelos.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente estudio muestran que el procedimiento analítico desarrollado es apropiado para el control medioambiental y la determinación a la vez del calcio y magnesio en varios tipos de agua. Los niveles de calcio significativamente superiores medidos en aguas residuales, están directamente relacionados con los efluentes procedentes de la fábrica de papel existente en la zona, y con los vertidos domésticos. Sin embargo, la actividad humana e industrial no influyó en el contenido de magnesio y calcio en las aguas de riego y de mar, debido al drenaje superficial y en las aguas de mar debido al efecto de dilución. Las concentraciones de magnesio y calcio estadísticamente superiores, medidas en las aguas marinas del área costera Mediterránea de Motril, están directamente relacionadas con la elevada cantidad de sales disueltas, principalmente inorgánicas, presentes en las aguas de mar. En todos los grupos de agua considerados se encontró una correlación lineal estadísticamente significativa entre las concentraciones de magnesio y las correspondientes de calcio. Este resultado expresa un comportamiento medioambiental, una meteorización desde las rocas sedimentarias y suelos así como una variabilidad del magnesio y el calcio en las aguas, similares.

dissolution from sediment, deposition from the atmosphere) are similar. Therefore, magnesium and calcium have similar water/rock interactions which facilitate a concomitant weathering from calcareous sedimentary rocks (major source of divalent cations) and soils.

CONCLUSIONS

Results obtained in the present study show that the analytical procedure developed is appropriate for the environmental monitoring and concomitant determination of calcium and magnesium in several types of water. The significantly higher calcium levels measured in waste waters are directly related with the effluents proceeding from the paper factory existing in the zone and with the domestic effluents. However, the human and industrial activities did not influence either magnesium contents in irrigation waters, due to the surface draining, or calcium contents in sea waters due to the dilution effect. The statistically higher magnesium and calcium concentrations measured in sea waters from the Mediterranean coastal area of Motril are directly related with the high amount of dissolved salts present in sea waters, mainly as inorganic salts. A linear and statistically significant relationship between magnesium and corresponding calcium levels determined in all considered water groups has been found. This result expresses a similar environmental behaviour, weathering from sedimentary rocks and soils as well as variability of magnesium and calcium in waters.

BIBLIOGRAFÍA/BIBLIOGRAPHY

1. Monarca S, Zerbini I, Simonati C, Gelatti U. Drinking water hardness and chronic degenerative diseases. II. Cardiovascular diseases. *Ann Ig* 2003; 15:41-56.
2. Jodral-Segado A, Navarro-Alarcón M, López-G^a de la Serrana H, López-Martínez MC. Magnesium and calcium contents in foods from se Spain: influencing factors and estimation of daily dietary intakes. *Sci Total Environ* 2003; 312:47-58.
3. Siener R, Jahnen A, Hesse A. Influence of a mineral water rich in calcium, magnesium and bicarbonate on urine composition and the risk of calcium oxalate crystallization. *Eur J Clin Nutr* 2004; 58:270-276.
4. Jarvie HP, Neal C, Tappin AD, Burton JD, Harrow M, Hill L, Neal M. The water quality of the River Trent: from the lower non-tidal reaches to the freshwater tidal zone. *Sci Total Environ* 2000; 251/252:335-367.
5. Rosborg I, Nihlgard L, Gerhardsson L. Inorganic constituents of well water in one acid and one alkaline area of South Sweden. *Water Air Soil Pollut* 2003; 142:261-277.
6. Knappe S, Haferkorn U, Matusch J, Meibner R, Rupp H, Wennrich R. Water and solute balances in recultivated lignite mining dump soils – field data and lysimeter experiments. *Water Air Soil Pollut* 2004; 157:85-105.
7. Langan SJ, Soulsby C. The environmental context for water quality variation in Scotland. *Sci Total Environ* 2001; 265:7-14.
8. Iwashita M, Shimamura T. Long-term variations in dissolved trace elements in the Sagami river and its tributaries (upstream area), Japan. *Sci Total Environ* 2003;312:167-179.
9. Reimann C, Bjorvatn K, Frengstad B, Melaku Z, Tekle-Haimanot R, Siewers U. Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift valley I-data and health aspects. *Sci Total Environ* 2003; 311:65-80.
10. Batstone DJ, Landelli J, Saunders A, Webb RI, Blackall LL, Keller J. The influence of calcium on granular sludge a full-scale UASB treating paper mill wastewater. *Water Sci Technol* 2002; 45:187-193.
11. Nirel PMV, Lazzarotto J. Testing of conductivity/calcium and rubidium/strontium ratios as indicators of the chemical stability of a river: comparison with a biological indicator. *Water Sci Technol* 2005; 52:291-296.
12. Terrés-Martos C, Navarro-Alarcón M, Martín-Lagos F, Giménez-Martínez R, López-G^a de la Serrana H, López-Martínez MC. Determination of zinc levels in waters from southeastern Spain by electrothermal atomic absorption spectrometry: relationship with industrial activity. *Water Res* 2002; 36:1912-1916.
13. Jodral-Segado A, Navarro-Alarcón M, López-G^a de la Serrana H, López-Martínez MC. Calcium and magnesium levels in agricultural soils and sewage sludge in an industrial area from southeastern Spain. *Soil Sedim Contamn* 2006; 15:367-377.
14. Navarro M, López H, Sánchez M, López MC. Arsenic contamination levels in waters, spoils and sludges in southeast Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1993; 24:11-15.
15. Terrés C, Navarro M, Martín-Lagos F, Jiménez R, López H, López MC. Influence of pH and industrial activity on total zinc concentrations in agricultural soils, sewage sludges, and beach sands: relationship with plant (*Saccharum officinarum*) availability. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2003; 68:224-229.
16. De la Fuente A, Fontecha J, Juárez M. Partition of main and trace minerals in milk: effect of ultracentrifugation, rennet coagulation, and dialysis on soluble phase separation. *J Agric Food Chem.* 1996; 44:1988-1992.
17. Moreno-Torres R, Navarro M, Ruiz-Lopez MD, Artacho R, López MC. Comparison of wet and dry mineralisation procedures for determining calcium and phosphorus in cow's milk. *Austr J Dairy Technol* 2000; 55:23-27
18. Kabdasli I, Tunai O, Cetin MS, Olmez T. Assessment of magnesium ammonium phosphate precipitation for the treatment of leather tanning industry wastewaters. *Water Sci Technol* 2002; 46:231-239.
19. Van Lier JB, Boncz MA. Controlling calcium precipitation in an integrated anaerobic-aerobic treatment system of a "zero-discharge" paper mill. *Water Sci Technol* 2002; 45:341-347.
20. Girotti S, Ferri E, Ghini S, Rauch P, Carrea G, Bovara R, Roda A, Giossue MA, Masotti P, Gangemi, G. Bioluminescent flow-sensing device for the determination of magnesium (II). *Analyst* 1993; 118:849-853.
21. Al-Saleh I, Al-Doush I. Survey of trace elements in household and bottled drinking water samples collected in Riyadh, Saudi Arabia. *Sci Total Environ* 1998; 216:181-192.
22. Hernández O, Jimenez F, Jiménez AI, Arias JJ, Havel J. Multicomponent flow injection based analysis with diode array detection and partial least squares multivariate calibration evaluation: rapid determination of Ca (II), and Mg (II) in waters and dialysis liquids. *Anal Chim Acta* 1996; 320:177-183.
23. Salinas F, Berzas Nevado JJ, Mansilla Espinosa A. Determinación de la dureza de aguas por valoración catalítica fotométrica. *Quim Anal* 1988; 7:493-501.
24. Moynihan P, Adamson A, Rugg-Gunn A, Appleton D, Butler T. Dietary sources of calcium and the contribution of flour fortification to total calcium intake in the diets of Northumbrian adolescents. *Br J Nutr* 1996; 75:495-505.
25. Alvares-Ribeiro LM, Machado A. Optimisation of a bipotentiometric flow injection analysis system for simultaneous determination of calcium and chloride ions in natural waters. *Analyst* 1996; 123:653-659.
26. Schlesinger, W.H. (1991) Biogeochemistry. An analysis of Global Change. Academic Press, London.
27. Nogueira AR, Brienza S, Zagatto E, Lima JL, Araujo A. Flow injection system with multisite detection for spectrophotometric determination of calcium and magnesium in soils extracts and natural waters. *J Agric Food Chem* 1996; 44:165-169.
28. Wilkins AL, Davidson JAC, Langdon AG, Kendy CH. Sodium, calcium, and resin acid levels in ground water and sediments from two sites adjacent to the Talawera river, New Zealand. *Bull Environ Contam Toxicol* 1996; 57:575-581.

29. Alonso-Chamarro J, Bartroli J. Sequential determination of calcium and nitrate ions in waters by potentiometric flow injection. *Analyst* 1993; 118:1523-1532.
30. Nickson R, Hill S, Worsfold P. Behaviour of matrix cation (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} and Na^+) during on-line preconcentration and atomic spectrometric detection of trace metals in natural waters. *Anal Chim Acta* 1997; 351:311-317.