

Contenido en Fe, Cu y Zn en las aguas mineromedicinales españolas

Francisco ARMIJO⁽¹⁾, Icíar VÁZQUEZ⁽¹⁻²⁾, Iluminada CORVILLO⁽¹⁾,
Dolors TENAS⁽¹⁾, Montserrat CAPDEVILA⁽¹⁾, Francisco MARAVER⁽¹⁾

⁽¹⁾Escuela Profesional de Hidrología Médica, Facultad de Medicina,
Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España

⁽²⁾Instituto Geológico y Minero de España, Tres Cantos, Madrid, España
farmijoc@med.ucm.es

Recibido: 18-03-14

Aceptado: 29-04-14

Resumen

El análisis de las aguas mineromedicinales es una de las líneas de trabajo de la Escuela profesional de Hidrología Médica de la Universidad Complutense de Madrid.

En este caso se ha realizado el análisis completo, desde el punto de vista de la Hidrología Médica, de 99 manantiales de Balnearios españoles mostrando en este trabajo los resultados del análisis de la concentración de Fe, Cu y Zn en estas aguas.

El análisis se ha realizado mediante espectrofotometría de absorción atómica con llama en el caso del hierro y con horno de grafito en el caso del cobre y el cinc.

Los resultados muestran que 7 de las aguas superan la concentración de 5mg/l de hierro clasificándose como ferruginosas, que ningún agua analizada tiene una concentración de cobre superior a 2 mg/L, concentración máxima admisible en el agua de consumo humano según Real decreto 140/2003 y que ninguna de las aguas supone una aportación significativa de cobre y cinc.

Palabras claves: hierro, cobre, cinc, aguas mineromedicinales, oligoelementos esenciales

The Fe, Cu and Zn content in Spanish mineral waters

Abstract

The analysis of the mineral medicinal waters is one of the lines of research of the Professional Medical Hydrology School of the Complutense University of Madrid.

On this occasion, from the viewpoint of the Medical Hydrology, the total analysis of 99 spring waters from Spanish spas was performed and this paper show the obtained results of Fe, Cu and Zn concentrations in these waters.

The analysis was performed by the atomic absorption spectrometry technique, using the flame in the case of iron and the graphite furnace in the case of copper and zinc.

The results show that 7 waters exceed the concentration of 5 mg /L of iron being these waters classified as ferrous waters.

None of tested waters has a concentration greater than 2 mg /L of copper, which is the maximum acceptable concentration in drinking water according to the Royal Decree 140/2003 and none of the waters represents a significant contribution of copper and zinc.

Key words: iron, copper, zinc, mineral water, essential oligoelements

REFERENCIA NORMALIZADA

Armijo F, Vázquez I, Corvillo I, Tenas D, Capdevila M, Maraver F. Contenido en Fe, Cu y Zn en las aguas mineromedicinales españolas. *Bol Soc Esp Hidrol Med*, 2015; 30(1): 89-98. DOI: 10.23853/bsehm.2017.0381

INTRODUCCIÓN

Desde hace más de tres décadas la Cátedra de Hidrología Médica de la Facultad de Medicina de la Universidad Complutense de Madrid ha analizado y estudiado aguas de los balnearios españoles, envasadas minerales naturales, de manantial y preparadas, de consumo público y de muchos manantiales de varias comarcas¹⁻²⁻³⁻⁴⁻⁵⁻⁶⁻⁷.

Los oligoelementos son componentes minoritarios de las aguas y salvo en el caso del hierro, que da lugar a las aguas ferruginosas y que es obligado valorarlo cuando se analizan las aguas mineromedicinales, no se cuantifica su concentración. En este caso, nos ha parecido interesante estudiar también la presencia del cobre y del cinc ya que los tres son considerados elementos esenciales para la vida.

Nos dicen los astrofísicos que el Universo está formado por un 73 % de energía oscura, un 23 % de materia oscura, un 3,6 de gas interestelar y solo un 0,4 % es materia formadora de las estrellas, la parte material está compuesta por un 92,714 % de Hidrógeno y un 7,185 % de Helio y solo un 0,101% de otros elementos. Esta composición se explica ya que hidrógeno y helio fueron los elementos formados inicialmente, solo 380000 años después de la Gran Explosión, necesitándose que se generasen y murieran las estrellas para que se formaran otros elementos entre ellos el oxígeno necesario para formar agua⁸.

Nuestra Tierra está formada por un 34,6 % de hierro, un 29,5 de oxígeno, un 15,2 % de silicio un 12,7 de magnesio y un 8 % de otros elementos, más asequible al hombre la Corteza terrestre, incluidos los océanos y la atmosfera, está compuesta principalmente de Oxígeno 49,5 % y Silicio 25,7% y contiene un 6,22 % de hierro, un 0,0076 % de cinc y un 0,0068 % de cobre, los elementos objeto de este trabajo⁹.

El cuerpo humano se compone de un 60,988 % de oxígeno, un 23,125 % de carbono, un 9,893 % de hidrógeno, un 0,012 % de hierro, un 0,0003% de cobre, un 0,003 % de cinc y hasta un 5,977 % de otros elementos, nuestro suero contiene sólo 1,4 ppb de hierro, 1,1 ppb de cinc y 1,04 ppb de cobre¹⁰.

Fe, Cu y Zn como Oligoelementos

Monique Simonoff, Director del CNRS en una revista tan afín a nuestra actividad como es la *Presse Thermale et Climatique* consideraba que hay 15 elementos, esenciales para la vida, entre los que se encuentran el cobre, el hierro y el cinc que juntos representan más del 99% del total de los oligoelementos¹¹.

De los 45 elementos identificados en el cuerpo humano los tres elementos citados quedan encuadrados en el grupo de los quince oligoelementos que son esenciales para el hombre y los animales, considerando como tales aquellos que¹²:

- Son elementos químicos presentes en el organismo en una proporción inferior al 0,01 % de la masa corporal.
- Son requeridos para el mantenimiento de la vida, resultando de su ausencia la muerte o una disfunción severa del organismo.
- Su déficit o depleción resulta en un síndrome carencial.
- El síndrome carencial desaparece al añadir el oligoelemento a la dieta.
- Se les considera imprescindibles para el correcto funcionamiento del organismo puesto que intervienen en múltiples funciones metabólicas.
- Todos ellos son potencialmente tóxicos cuando sobrepasan los límites de exposición y rangos de seguridad determinados.

De los tres oligoelementos estudiados el hierro y el cobre son elementos conocidos desde la antigüedad y utilizados para la fabricación de objetos tanto como metal más o menos puros, como en aleaciones. El óxido de cinc ya fue citado por Dioscórides en el primer siglo de nuestra era, y fue el alquimista Paracelso el primero en describir el cinc hacia el año 1450 con el nombre de *zinkum* y en 1746 el químico alemán Andreas Sigismund Marggraff preparó cinc puro y describió cuidadosamente sus propiedades¹³.

Las características de los elementos Fe, Cu y Zn están recogidas en la Tabla 1.

Tabla 1 - Características químicas de los elementos Fe, Cu y Zn¹⁴

ELEMENTO	Hierro	Cobre	Cinc
Número atómico	26	29	30
Peso atómico	55,847	63,546	65,38
Radio Atómico nm	0,116	0,138	0,131
Radio iónico cristal pm	76	96	74
Isotopos Naturales	54, 56, 57, 58	63, 65	64, 66, 67, 68, 70
Estados de oxidación	+2, +3	+1, +2	+2
Configuración electrónica	2-8-14-2	2-8-18-1	2-8-18-2

Estos tres metales se consideran elementos de transición, que la IUPAC define como los que tienen un átomo con la subcapa d incompleta o que puede dar lugar a cationes

El hierro como elemento solo se encuentra en estado libre en los meteoritos y, como tal no tiene aplicaciones terapéuticas directas. Las sales ferrosas, como el sulfato ferroso, se utilizan en el tratamiento de anemias ferropénicas, las sales férricas como astringentes, y ciertos óxidos de hierro como pigmentos en cosmética.

El cobre elemento puede encontrarse en estado libre en la naturaleza, y no tiene aplicaciones terapéuticas directas. El sulfato cúprico actúa como astringente y emético, también se utiliza para mejorar la acción del hierro, en preparados hematopoyéticos. En otros campos se usa como algicida, fungicida e insecticida. El isótopo artificial ^{64}Cu se utiliza en estudios de metabolismo mineral

El cinc no se encuentra en estado libre en la naturaleza. El elemento cinc no tiene aplicaciones terapéuticas directas, el cloruro de cinc se usa como astringente y desensibilizante. El sulfato de cinc es astringente oftálmico y los isótopos artificiales han sido utilizados en estudios de metabolismo mineral. Más del 85% del total de zinc presente en nuestro organismo se deposita en los músculos, huesos, testículos, cabellos, uñas y tejidos pigmentados del ojo. Se elimina principalmente en las heces a través de secreciones biliares, pancreáticas e intestinales¹⁵⁻¹⁶. La importancia del cinc como oligoelemento es relativa pues no fue hasta 1963 cuando el doctor Ananda Prasad, encontró en adolescentes y jóvenes con anemia por deficiencia de hierro, con retraso en el crecimiento y en la maduración sexual, que los pacientes respondían favorablemente ante la ingesta de suplementos de zinc. Por sus investigaciones pioneras sobre las acciones de cinc recibió el premio Mahidol de 2010 en el Campo de la Salud Pública¹⁷.

Veinte años más tarde el doctor Aaron Klug recibió el Premio Nobel de Química en el año 1982 por "*el desarrollo de la microscopía cristalográfica, para descifrar los complejos proteínicos de los ácidos nucleicos*". Descubrió los llamados dedos de cinc que son pequeñas estructuras de proteínas que funcionan como módulos de interacción que unen el ADN, ARN proteínas y moléculas pequeñas. Consiste en una hélice alfa y una lámina beta antiparalela en la que el ion cinc está coordinado por dos histinas y dos cisteínas¹⁸.

En la Tabla 2 resumimos las principales funciones de estos oligoelementos, y las consecuencias de su carencia y toxicidad¹⁵.

Las necesidades diarias de *hierro* varían según el género y las circunstancias fisiológicas de la persona. *La Recommended Dietary Allowances* (RDA) es de 8 a 11 mg/día para los hombres, de 8 a 18 mg para las mujeres, llegando a 27 mg/día durante el embarazo, y, 270 $\mu\text{g}/\text{día}$ en el recién nacido a término y tres veces más en el prematuro.

De igual manera las necesidades diarias de *cobre* varían según las circunstancias fisiológicas de la persona aunque menos que en el caso del hierro. La RDA es de

0,90 mg/día para los hombres y mujeres, que llega a 1g/día durante el embarazo, y hasta 1,3 g/día durante la lactancia, siendo de 200 µg/día en el recién nacido.

En el caso del *cinc* las necesidades diarias también varían con las circunstancias de la persona. La RDA es de 11 mg/día para los hombres y 8 mg/día para las mujeres, con 3 mg/día adicionales durante el embarazo, y 4-6 mg/día adicionales durante la lactancia y, 100 µg/Kg/día en el recién nacido a término¹⁹.

Tabla 2 - Funciones de los oligoelementos Fe, Cu y Zn

ELEMENTO	FUNCIONES	DEFICIT	TOXICIDAD
Hierro	Transporte O ₂ Hemoglobina Mioglobina	Anemia ferropénica Malformaciones fetales Menor resistencia física	Siderosis Hemocromatosis Cirrosis hepática
Cobre	Ceruloplasmina Tejido conectivo Integridad del SNC	Anemia hipocrómica Neutropenia leucopenia Desmineralización ósea	Anemia hemocítica Gastroenteritis Enf. de Wilson
Cinc	Síntesis proteínas Metabol. alcohol Insulina	Retardo crecimiento Riesgo de aborto Ceguera nocturna	Gastroenteritis Hipocupremia Pro. Inmunológicos

La ingesta máxima diaria tolerable sin riesgo de efectos adversos es de 45mg/día de *hierro*, de 10 mg/día de *cobre* y de 40 mg/día de *cinc* para hombres y mujeres¹⁹.

Fe, Cu y Zn en las aguas

Las aguas que contienen iones ferrosos son incoloras, si son diluidas y verdes, si concentradas. Expuestas al aire, se oxidan para formar sales férricas básicas, que tienen color pardo y son prácticamente insolubles en agua precipitando de forma instantánea a pH superior a 7,5.

El ion ferroso se encuentra disuelto en aguas naturales subterráneas, de pH ácido y medio reductor, cuando aparece en cantidades importantes en las aguas su origen principal son las canalizaciones o depósitos.

En el caso del cobre en las aguas está en forma inorgánica, iónica o coloidal como Cu⁺, Cu²⁺, Cu(OH)⁺ y Cu(NH₃)X₂⁺.

Actúa sobre las paredes celulares de las algas impidiendo la llegada de oxígeno. Acción algicida a dosis de 0,1 a 2 mg/l, Cuando aparece en cantidades importantes en las aguas, su origen principal son las canalizaciones o depósitos, ya que es atacado por el agua acción favorecida por el oxígeno, la acidez y la temperatura.

El cinc en las aguas está en forma inorgánica, iónica o coloidal como Zn²⁺, Zn(OH)⁺ y Zn(Cl₃)⁻. La solubilidad del cinc está controlada en las aguas naturales

por su adsorción en las superficies minerales y por la formación de complejos orgánicos. Cuando aparece en cantidades importantes en las aguas su origen principal son las canalizaciones o depósitos²⁰⁻²¹.

El Real decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano establece una concentración máxima admisible de 2 mg/l para el Cu y de 200 µg/l para el Fe.

El Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, establece que las aguas minerales naturales tienen como valores paramétricos 1 mg/l de Cu, y las de manantial 2 mg/l y ambas 200 µg/l de Fe como parámetro indicador.

Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano, establece que las aguas tienen como valor paramétricos 2 mg/l para el Cu y 200 µg/l de Fe como parámetro indicador.

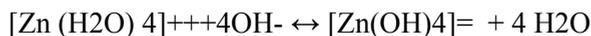
En ninguno de los decretos citados se hace mención del cinc.

La United States Environmental Protection Agency (EPA) ha establecido las Normas Nacionales Secundarias de Agua Potable (National Secondary Drinking Water Standard.NSDWRs) que establecen normas no obligatorias de calidad del agua para 15 contaminantes entre los que se encuentran el Fe, el Cu y el Zn. Estos objetivos se establecen sólo como directrices para ayudar a los sistemas públicos en la gestión de agua potable y, estos contaminantes no se consideran que presenten un riesgo para la salud humana, Para el Fe la concentración máxima indicada es de 0,3 mg/l, para el Cu de 1,0 mg/l y para el Zn 5 mg/l. en este caso basada en consideraciones estéticas puesto que concentraciones superiores pueden causar un sabor amargo y una opalescencia en aguas alcalinas.

Esto se debe a que los hidroxilos (OH)- producen un precipitado blanco gelatinoso de hidróxido de cinc.



Como el agua contiene iones OH- todas las soluciones acuosas de cinc deben contener, además del ion hidratado $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ un poco de $[\text{Zn(OH)}_4]^-$ según la ecuación



Material

Noventa y nueve muestras de aguas mineromedicinales españolas recogidas en su manantial², en frascos de 2 litros de material polimérico dotados de cierre hermético, y estabilizadas con ácido nítrico hasta pH inferior a 2 y conservadas a 4° C.

La toma de muestra se realizó por personal de la Cátedra de hidrología médica para lo cual realizo desplazamientos programados a diferentes zonas de España que supusieron un total de 15056 km. Figura 1.

Figura 1 - Manantiales muestreados²²



Método de análisis

El análisis general de las aguas se ha realizado según lo indicado en el *Vademécum II de aguas mineromedicinales españolas*³, para el Cu y Zn se ha utilizado la espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito y para el Fe la misma técnica, pero con llama, con un equipo marca GBC modelo 932 AA con Horno de grafito modelo GF 3000.

Los parámetros de trabajo del equipo se muestran en la Tabla 3

Tabla 3 - Parámetros de trabajo del equipo de Absorción atómica ²³

	Temp. Calcinación	Temp. Atomización	Concentración Característica*	Longitud de onda	Rendija	Corriente lámpara
	°C	°C	µg/L	nm	nm	mA
Zn	400	1800	0,01	213,9	0,5	5
Cu	800	2300	0,13	324,7	0,5	4
Fe			50	248,3	0,2	7

*Concentración que proporciona una absorbancia de 0,0044 en modo altura de pico y con 20 µL de muestra

Resultados

Los resultados de las concentraciones de hierro, cobre y cinc en las aguas mine-romedicinales analizadas se muestran en la Tabla 4, debemos destacar que los rangos son muy amplios como debe esperarse en una población tan dispersa²⁻²⁴⁻²⁵.

Tabla 4 - Resultados de los análisis de Fe, Cu y Zn en aguas mineromedicinales

	Hierro	Cobre	Cinc
Rango	<0,1 a 29 mg/l	0,1 a 100,4 µg/l	1 a 409 µg/l
Media	1,3 mg/l	18,8 µg/l	81,4 µg/l
Desviación estándar	4,3 mg/l	22,9 µg/l	72,9 µg/l

Conclusiones

De las aguas analizadas, 25 (26,3 %), tienen una concentración de *hierro* superior a 0,3 mg/L, concentración máxima admisible en el agua potable, según U S EPA. National Secondary Drinking Water Standard.

Ningún agua analizada, tiene una concentración de *cinc* superior a 5 mg/L, concentración máxima admisible en el agua potable, según U S EPA. National Secondary Drinking Water Standard.

Ningún agua analizada, tiene una concentración de *cobre*, superior a 1,0 mg/L, concentración máxima admisible en el agua potable, según U S EPA. National Secondary Drinking Water Standard.

De las aguas analizadas, 29 (30,5%), tienen una concentración de *hierro* superior a 0,2 mg/L, concentración máxima admisible en el agua de consumo humano según el Real decreto 140/2003.

Ningún agua analizada, tiene una concentración de *cobre*, superior a 2 mg/L, concentración máxima admisible en el agua de consumo humano según el Real decreto 140/2003.

Siete de las aguas analizadas pueden clasificarse como ferruginosas al tener más de 5 mg/l de hierro.

Suponiendo una ingesta diaria de 1,5 l/día, y considerando solo las aguas analizadas con un residuo seco inferior a 1500 mg/L:

Tres de las aguas analizadas proporcionan más de la DRA de hierro.

Dos más de las aguas analizadas proporcionan el 50% de la DRA de hierro.

Seis más de las aguas analizadas proporcionan el 10% DRA de hierro.

Ninguna de las aguas analizadas, supone una aportación significativa de cobre.

Ninguna de las aguas analizadas, supone una aportación significativa de cinc

BIBLIOGRAFIA

1. Armijo F. La Cátedra de Hidrología Médica y los análisis de aguas minerales. Bol Soc Esp Hidrol Méd. 2012;27(1):33-37.
2. Maraver F, Aguilera L, Armijo F, Martín-Megías AI, Meijide R, Soto J. Vademécum de aguas mineromedicinales españolas. Madrid: ISCIII. 2003, 310 pp.
3. Maraver F, Armijo F. Vademécum II de Aguas Mineromedicinales Españolas. Madrid: Complutense. 2010, 365 pp.
4. Armijo F, Corvillo I, Vázquez I, Vitoria I, Maraver F. Nitrates in spanish waters: natura mineral wáter and tap wáter. Balnea.2006;6:220-222.
5. Vitoria I, Maraver F, Ferreira-Pêgo C, Armijo F, Moreno Aznar L, Salas-Salvadó J. The calcium concentration of public drinking waters and bottled mineral waters in Spain and its contribution to satisfying nutritional needs. Nutr Hosp. 2014 Jul;30(1):188-199.
6. Maraver F, Vitoria I, Almerich-Silla JM, Armijo F. Fluoruro en aguas minerales naturales envasadas en España y prevención de la caries dental. Aten Primaria. 2014 Jun 20. pii: S0212-6567(14)00150-4. doi: 10.1016/j.aprim.2014.04.003.
7. San Martín J, Armijo F. Balnearios y manantiales de aguas minerales de la provincia de Teruel. Estudios histórico científicos y proyección social y turística. Teruel (C.S.I.C.). 1986;75:49-94.
8. Turner MS. El origen del universo. Investigación y Ciencia. 2009;398: 18-25.
9. Weast R.C. Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland-Ohio: The Chemical Rubber. 1964.
10. Blas L. Agenda del Químico. Madrid: Aguilar. 1954.
11. Simonov M. Oligo-éléments et thermalisme. Press. Thém. Clim. 1988;125(4);193-196.

12. Lehninger AL. Bioquímica. Las bases moleculares de la estructura y función celular. Barcelona: Omega. 1972.
13. Трифонв DN, Трифонв VD. Como fueron descubiertos los Elementos Químicos. Moscú: MIR. 1984.
14. Hoover JE. (editor). Remington's Pharmaceutical Sciences. Pennsylvania: Mack Publishing Company. 1970.
15. Elizalde I, Zubia AR, Arribas MM, San Martín J. Resumen sinóptico de los oligoelementos esenciales en humanos. Legislación y recomendaciones dietéticas. Bol Soc Esp Hidrol Med. 2001;16(3):127-134.
16. Vernetta C, Galmes JL, Sendrós S. El zinc en terapéutica. Drugs of today. 1988;24 (supl. 6):1-20.
17. Prasad AS, Miale A, Farid Z, Sandstead HH, Schulert A. Zinc metabolism in patients with the syndrome of iron deficiency anemia, hepatosplenomegaly, dwarfism, and hypogonadism. J Lab Clin Med. 1963;61:537-549.
18. Rhodes D, Klug A. Dedos de cinc. Investigación y ciencia. 1993;199:26-33.
19. Trace elements in human nutrition and health. Geneva: WHO. 1996.
20. Catalán Lafuente J. Madrid: Química del agua. 1981.
21. Curtman LJ. Análisis Químico Cuantitativo. Barcelona: Marin. 1959.
22. Maraver F. Maps. En: Maraver F, Aguilera L, Armijo F, et al. Vademecum of spanish mineral-medicinal waters. Madrid: ISCIII; 2003. p. 277-87.
23. Chapple G, Athanasopoulos N. System 2000/3000 Graphite Furnace. Dandenong-Australia: GBC Scientific Equipment. 1991.
24. Tenas D. Estudio analítico del cobre en las aguas mineromedicinales españolas [DEA]. Madrid: Universidad Complutense, 2003.
25. Capdevila M. El Zinc en las Aguas Minerero-Medicinales [DEA]. Madrid: Universidad Complutense, 2003.