

MANGANESO EN LAS AGUAS MINERALES

SAN MARTIN BACAICOA, Josefina*

RESUMEN

Se considera el manganeso como microelemento, sus principales características, geoquímica y posible incorporación a las aguas naturales, destacando sus efectos sobre el organismo y las principales manifestaciones carenciales y tóxicas.

RESUMÉ

On considère le manganèse comme oligoélément, ses principales caractéristiques, géochimie et son possible incorporation dans l'eau naturelle, en soulignant ses effets sur l'organisme et les signes sévères de carence, ainsi que son toxicité.

SUMMARY

The manganese as a microelement and its main characteristics are considered as well as its geochemistry and possible incorporation to natural waters, showing its effects on the organism and the main manifestations of deficiency and toxicity.

PALABRAS CLAVE (Key words):

Manganeso - Aguas minerales - Cuadros tóxicos.

Las aguas minerales en general y las mineromedicinales en particular, bien emerjan espontáneamente o mediante prácticas artificiales más o menos complejas, pueden proceder de acuíferos

muy diferentes en su cuantía y profundidad, lo que les confiere características peculiares en cuanto a la mineralización y temperatura de sus aguas.

La naturaleza del terreno por el que circula o se deposita el agua del acuífero, la presión a que está sometida y la temperatura de la zona, figuran entre los factores más destacados determinantes de las características físicas, químicas y físico-químicas de los distintos tipos de aguas, pudiendo ser favorables o desfavorables para la salud.

La "Norma Codex para las Aguas Minerales Naturales", publicada por la Comisión del Codex Alimentarius en 1983, con la referencia "Codex Stan 108 - 1981, dirigida a dar uniformidad a las normas de los diferentes países sometidos a su esfera de acción, estableció límites para ciertos componentes químicos, factores contaminantes, etc., de estas aguas. En este sentido y atendiendo a las normativas vigentes para las consideradas en España como Aguas mineromedicinales, podemos recordar que ya en la Ley 29/1985, de 2 de agosto, se puntualiza: "Las aguas minerales y termales se regularan por su legislación específica" y en el Real Decreto 1.138/1990, de 14 de septiembre, se establece la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público y ya en su artículo 1º, figura: "La presente Reglamentación no se aplicará a las aguas medicinales reconocidas como tales". Es igualmente destacable que en el R. D. 1.164/1991, de 22 de julio, sobre Aguas Envasadas, en su artículo 1, 2, 1, se establece "Quedan expresamente excluidas del ámbito de esta disposición las que por sus propiedades medicamentosas quedan reguladas por la correspondiente normativa específica". En este momento nos parece importante destacar que no se ha dictado tal "normativa específica" y nuestras Leyes no dan el concepto de agua mineromedicinal de forma concreta, señalando únicamente que se consideraran como tales "las que por sus características y cualidades sean declaradas de utilidad públi-

* Catedrática de Hidrología Médica. U.C.M.

ca" y que, en este caso, no pueden ser otras que su utilización como agente terapéutico y así lo acredita el que precisamente para tal declaración sea preciso el informe favorable de Sanidad que, además, tiene carácter vinculante.

Por otra parte, en diciembre de 1990, la Ley de Aguas Minerales y Termales de Castilla - La Mancha, estableció: "Se consideraran aguas minero-medicinales las que, alumbradas natural o artificialmente, por su composición o temperatura, poseen propiedades terapéuticas susceptibles de ser utilizadas en Establecimientos balnearios emplazados en el área de emergencia o como aguas de bebida envasadas".

Precisamente este concepto, eminentemente terapéutico, es el predominante entre los hidrólogos latinos y, naturalmente, entre todos los terapeutas. Ahora bien, el hecho de que el efecto terapéutico de estas aguas sea dependiente de su especial composición y características, hace imprescindible el asegurarse de la constancia de composición de las mismas, debiendo mantener las características que justificaron su autorización oficial y el que se constituyeran en entidad sometida exclusivamente a sus propios cánones. Tal interpretación es discrepante de la que defienden los hidrólogos alemanes que consideran aguas medicinales las que contienen más de un gramo de sustancia sólida disuelta por kilogramo de agua o bien componentes especiales en cantidad superior a determinados límites oficialmente establecidos o temperatura superior a 20°C.

A nuestro parecer, lo importante para que un agua sea considerada mineromedicinal es que la Ciencia médica admita y confirme su eficacia terapéutica o acción favorable para la salud, de ordinario vinculada a sus características químicas o físicas, por lo que es imprescindible la constancia de composición y de sus peculiares características.

En la acción salutífera de las aguas mineromedicinales interviene toda su compleja constitución y tanto los factores mayoritarios como los minoritarios biológicamente activos y capacitados para intervenir en los equilibrios y dinamos orgánicos, de donde el hecho, generalmente admitido, de que no existan dos aguas mineromedicinales idénticas, puesto que cada una ofrece características peculiares.

Es indudable que en la acción de las aguas mineromedicinales sobre el organismo, interviene toda una larga serie de factores mineralizantes, puesto que es conocida la complejidad de su composición y que todos, directa o indirectamente, son

actuantes. Es cierto que parecen prevalecer los factores considerados mayoritarios, pero esto no resta valor a los minoritarios, y, en este momento, nos vamos a referir especialmente al *ion manganeso* que, de ordinario, no se encuentra en las aguas dada su escasa solubilidad, si bien en las aguas ácidas y generalmente asociado al hierro, pueda detectarse, así como en los casos de aguas contaminadas por residuos industriales. El manganeso, como el hierro, es poco soluble en sus formas reducidas y prácticamente insoluble en las oxidadas; pero es más estable que el hierro, siendo preciso para lograr su precipitación elevar mucho el pH o recurrir a fuertes oxidantes.

El manganeso no se encuentra libre en la Naturaleza, pero figura como integrante de minerales tales como: pirolusita (MnO_2), braunita (Mn_2O_3), redocrosita ($MnCO_3$), blenda de manganeso (MnS), etc., figurando en las ferroaleaciones que se emplean directamente en siderurgia y, en estado puro, se prepara por aluminotermia siendo entonces de gran dureza y fragilidad, si bien el depositado electrolíticamente sea más blando y dúctil. El manganeso puede disolverse en los ácidos formando sales manganosas de color rosa pálido, que es el propio del ion Mn^{++} , frecuentemente isomorfas con las sales correspondientes de magnesio, teniendo mayor relevancia el sulfato, el sulfuro y el carbonato.

Tales distintos medios y componentes, pueden encontrarse en los terrenos que contactan con las aguas circulantes o depositadas en acuíferos, lo que facilita que determinadas aguas puedan alcanzar valores considerables de manganeso y adquieran peculiares características, entre otras un sabor desagradable que hace poco apetecible su ingestión lo que dificulta, en cierto modo, el que puedan ser determinantes de efectos tóxicos.

La geoquímica del manganeso es semejante a la del hierro, aunque siempre figure en concentraciones mucho más bajas, de ordinario menos de la mitad. En las aguas las concentraciones de manganeso rara vez superan los 0,2 mg/L y la OMS considera que 0,1 mg/L es admisible y más de 0,5 mg/L excesiva. La Norma Codex para las Aguas Minerales Naturales establece que el manganeso no debe sobrepasar 2 mg/L. En España, el R. D. 1.138/1990 por el que se aprueba la Reglamentación Técnica Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público, incluye el manganeso entre las sustancias no deseables (Anexo C), considerando nivel guía 20 µg/L y concentración máxima admisible 50 µg/L (valores obtenidos por absorción

atómica, espectrometría de absorción); pero debemos insistir en que las aguas mineromedicinales no precisan ajustarse a las normas establecida para las aguas de bebida ordinarias y la Directiva 80/777/CEE, relativa a las aguas minerales naturales, no estableció, en el momento de su publicación, concentraciones máximas admisibles para determinadas componentes.

Con gran frecuencia, según ya hemos señalado anteriormente, aunque sea en mucha menor concentración, el manganeso suele acompañar al hierro en las aguas minerales, bien sea como ion o en forma oxidada, siendo su coadyuvante en las acciones sobre el organismo, en particular sobre la actividad de catalasas y peroxidasas, potenciando la acción de diversas enzimas y agentes oxidantes.

Dado que el manganeso suele acompañar al hierro, interesa destacar que, en nuestro país entre las aguas ferruginosas más conocidas figuran las de Incio (Lugo), Fuencaliente (Ciudad Real), Graena (Granada), La Malaha (Granada), Lanjarón: Capilla y San Antonio (Granada), etc. En Alemania se ha determinado el contenido en manganeso de muchas de sus aguas minerales, habiéndose comprobado que superan los 0,5 mg/Kg las aguas de Homburg, Nauheim, Orb, Wiesbaden, etc., también las francesas de Bussang Forges, Orezza, Luxeuil, etc. y las italianas de Levico Vetriolo, Roncegno, Staro, Vetriolo, etc., contienen manganeso entre sus factores mineralizantes.

El manganeso figura entre los componentes de los más diversos tejidos orgánicos, si bien sea siempre en muy pequeñas cantidades, aún en el hígado y tejido muscular que son los tejidos que se consideran más destacables como depositarios de este metal. Es también de tener en cuenta la existencia de depósitos de manganeso en otros muy diversos tejidos y así en el óseo se encuentran más de tres miligramos por kilogramo y los estudios espectroquímicos realizados por MANSSELL y HENDERSHOT acreditan la presencia de manganeso en el esmalte de los molares y en los incisivos de la rata, así como que mediante el aporte de sales de manganeso con la alimentación de estos animales se puede determinar una elevación de tal contenido, habiendo comprobado SÖREMARK y SAMSAHL la presencia de manganeso en el diente humano, si bien los valores ponderales sean muy inferiores a los del calcio y fosforo. También se ha encontrado manganeso en hipófisis (2,5 mg/Kg), hígado y retina (2,5 mg/Kg), sangre (12-18 mcg/mL), habiendo registrado ALEXANDER y MYERSON, mediante

microincineración y espectroscopia, la presencia de manganeso en sistema nervioso central, si bien en cantidades muy inferiores a las de fósforo, magnesio, sodio y potasio.

Es igualmente importante destacar que SIMONOFF ha incluido el manganeso entre los elementos integrantes del grupo II de los oligoelementos, en línea con el fluor, silicio, cromo, hierro, cobre, níquel, cobalto, etc. hasta un total de quince elementos, que se consideran esenciales para la vida humana. A partir de datos obtenidos en estudios metabólicos se admite que las exigencias de manganeso para el hombre normal, por vía enteral, son de 10 a 20 $\mu\text{g}/\text{Kg}/\text{día}$, para mantener la tasa plasmática en límites normales, esto es: entre 20 y 55 nmol./L. Tal aporte suele ser cubierto con la alimentación completa ordinaria, si bien tal circunstancia no siempre se produce toda vez que, en los países más civilizados, el aporte de manganeso suele ser bajo, dada la preferente alimentación a base de pan blanco, leche, pescado, pastas, cuando es mayor la riqueza en manganeso del pan integral, frutos secos, verduras, arroz, patatas y de manera destacada en el té.

Según recomendaciones del National Research Council (Washington-1980) el aporte con la alimentación de manganeso en el hombre adulto, debe ser de 3 mg./día (HURLEY y KEEN).

El manganeso ha sido objeto de numerosos estudios a partir de los años sesenta, habiéndose podido comprobar que la absorción por vía digestiva, a partir de los alimentos y agua de bebida, no es fácil, siendo la fracción absorbida un 3 a 4 % del manganeso alimentario. El calcio, el fosforo, fitatos, etc., disminuyen la solubilidad de las sales de manganeso y su posible absorción ulterior, siendo también destacable el antagonismo con el hierro, cobalto, etc. que, según THOMSON y cols., dificultan su absorción. En este sentido es también conveniente tener en cuenta que la fracción absorbida abandona rápidamente el aparato circulatorio para fijarse en órganos tales como: pulmón, hígado, riñón, sistema óseo, etc., eliminándose preferentemente por las heces como consecuencia del aporte del manganeso con la bilis. La eliminación urinaria es escasa.

Estudios experimentales han permitido comprobar que el manganeso absorbido muestra acciones predominantes sobre sistema nervioso, en particular sobre los elementos celulares de la base del cerebro y sectores superiores de la médula espinal, siendo también afectada la musculatura y su control central así como la función hepática, y la actividad enzimática y respiratoria a nivel celular.

Entre otras funciones fisiológicas que pueden ser influidas por el manganeso se ha destacado la coagulación (DOISY), la actividad tiroidea (BUTHIEAU) la síntesis de anticuerpos (MAC COY), fertilidad femina (DOISY), etc. Además se ha comprobado que el manganeso bloquea total o parcialmente la penetración del calcio en el citoplasma de las células secretoras, la liberación de neurotransmisores, la activación del sistema plaquetario, etc.

En estudios experimentales en animales de laboratorio en dieta carencial, se ha podido comprobar que la deficiencia en manganeso puede ser causa de trastornos del desarrollo, del esqueleto y del proceso reproductor, que han sido atribuidos a la reducción en la actividad de la glicosiltransferasa (BREMER y cols.).

Afortunadamente la aparición de cuadros manganocarenciales en el hombre es rara dadas las relativamente bajas exigencias de manganeso, pero debe ser tenida en cuenta dada la posibilidad de que se determinen cuadros patológicos o respuestas anormales en aparato locomotor, sistema nervioso, ciclo ovárico, esterilidad, abortos, etc.

En cuanto a toxicidad es bien conocido que el manganeso es un metal poco tóxico y, por tanto, el riesgo de intoxicación es pequeño, registrándose únicamente en situaciones peculiares, poco habituales. La forma aguda es excepcional, siendo más frecuentes las formas crónicas, siendo acaso destacable la posible absorción del manganeso por vía respiratoria, registrándose cuadros tóxicos en los obreros que trabajan en las fábricas de acero manganésico, pilas secas, etc. e inhalan polvo o humos con este metal, presentando cuadros clínicos que semejan la enfermedad de Parkinson y alteraciones hepáticas.

El polimorfismo de los trastornos neurológicos es característica de esta intoxicación así como su dependencia de la peculiar sensibilidad individual, siendo frecuentes las cefalalgias, hipersomnias, lumbago, trastornos de la marcha, disturbios de la dicción, inexpresividad facial, temblor de los dedos que hace difícil la escritura, impotencia, trastornos hepáticos y renales y muchos autores mencionan la aparición de cuadros anémicos en contradicción con el efecto estimulante de la eritropoyesis y elevación de los valores de hemoglobina que destacan los autores yugoslavos, en las primeras fases de la intoxicación.

Los *mecanismos de acción* del manganeso no son bien conocidos, habiéndose destacado la activación de determinadas enzimas, en particular de

la arginasa, hidrolasas, quinasas, carboxilasas, transferasas, etc., así como efectos sobre las funciones mitocondriales, nucleares, procesos de osificación, etc. (LAFOND).

El manganeso como tantos otros elementos: calcio, magnesio, cobalto, potasio, cinc, etc., puede intervenir en múltiples acciones enzimáticas, fijándose sobre las moléculas activas para constituir metaloproteínas o integrándose en un complejo metal-enzima. En estas acciones los iones calcio y magnesio no son intercambiables ni fácilmente sustituibles, pero en algunos casos el calcio puede ser sustituido por el estroncio y el magnesio precisamente por el manganeso, el cobalto o el cinc. Son numerosas las interacciones entre los distintos oligoelementos, figurando entre ellas las del manganeso con el magnesio, calcio y potasio, siendo destacables los estudios de FAVIER y RUFFIEUX acerca de las variaciones fisiológicas de los niveles séricos del manganeso, hierro, cobre y cinc. El manganeso es un metal que activa numerosas enzimas, entre ellas la l-leucina-amino-exopeptidasa intestinal puede servir de ejemplo, habiéndose demostrado que el manganeso es activador más potente que el magnesio, así como que el manganeso activa la glicil-leucina-dipeptidasa, la imidopeptidasa, la superóxido-dismutasa, etc. Experimentalmente se ha comprobado que las aminopeptidasas y dipeptidasas se inactivan al ser dializadas, actividad que pueden recuperarla mediante la adición de indicios de manganeso que es activador selectivo de tales enzimas. Es también destacable que investigaciones de WILLS han puesto en evidencia la acción del manganeso sobre la actividad de la lipasa pancreática.

Como ya hemos señalado el manganeso es *coadyuvante del hierro* en sus acciones sobre el organismo, en particular de la actividad de catalasas y peroxidasas, comportándose como agente activador de las oxidaciones, facilitando la fijación del oxígeno molecular en la materia orgánica, siendo destacable el hecho de que en los moluscos puede sustituir al pigmento hemático (hemocianina), si bien su importancia sea siempre inferior a la del hierro, aunque pueda tener considerable trascendencia en el considerado "sinergismo biológico" por FRESENIUS y sus colaboradores, del hierro, cobre, cobalto, arsénico y tantos otros metales entre los que también se encuentra el manganeso (cit. DALLA VOLTA).

*

De cuanto antecede se puede deducir que si el riesgo de intoxicación por el manganeso es indudable en las personas que trabajan habitualmente en determinadas industrias del acero, pilas secas, etc. y están sometidas a la inhalación de aire enriquecido en manganeso, es muy rara la intoxicación por ingestión, toda vez que la absorción de manganeso por esta vía es difícil y prácticamente nula a través de la piel. Ahora bien, el manganeso es un oligoelemento que se considera esencial en la nutrición de animales y vegetales, y aunque sus funciones en los tejidos de los mamíferos no estén perfectamente conocidas se admite su poder activador de hidrolasas, kinasas, carboxilasas y transferasas y el ser componente de piruvato-carboxilasas y superóxidos-dismutasas mitocondriales (BREMER y cols.), etc., pero la administración de manganeso al organismo con fines terapéuticos es excepcional y, por lo relacionado con las aguas minero-medicinales, es muy raro que su contenido en manganeso pueda ser determinante de manifestaciones perjudiciales o tóxicas, en los sujetos recipientarios de las mismas.

BIBLIOGRAFIA

- ALEXANDER, L. y MYERSON, A. (1938). "Mineral in normal and pathologic brain tissue studied by microincineration and spectroscopy". Arch. Neurol. Psychiat. (Chic) 39, 131.
- AMELUNG, W. y EVERS, A. (1962) "Handbuch der Bäder und Klimaheilkunde". Stuttgart.
- AMELUNG, W. y HILDEBRANDT, G. (1985). "Balneologie und medizinische Klimatologie". Springer-Verlag. Berlin.
- ARMIJO, M. y SAN MARTIN, J. (1994). "CURAS BALNEARIAS Y CLIMATICAS". Editorial Complutense. Madrid.
- BREMER, H. J., BROOKE, O.G., ORZALESI, M. y cols. "Other trace elements" en "Nutrition feeding of preterm infants". WARTON, B. A. (Ed.) Oxford. Blackwell Scientific Pub. 1987.
- BUTHIEAU, A.M. y AUTISSIER, N. (1977). "Actions des ions Mn^{2+} sur le métabolisme iodé thyroïdien du rat". Comptes rendus des séances de la Soc. Biol, 171: 1.024.
- CATALAN, J. (1981). "Química del agua". Grf. Alonso. Fuenlabrada-Madrid.
- CHAPPUIS, Ph. et cols. (1991). "Les Oligoéléments en Médecine et Biologie". Ed. Med. Inter. Cédés - Paris.
- DALLA VOLTA, A. (1951). "Malattie del sangue e degli organi emopoietici". IV - 1. Trattato di Idroclimatologia Clinica. M. MESSINI págs. 1.389-1.430.
- DOISY, E. Jr. (1972). "Micronutrient controls of biosynthesis of clotting protein and cholesterol" en "Trace substances in environmental health". Vol. VI. Un. Missouri. Colombia.
- EICHLER, O. y FARAH, A. (1964). "Handbuch der Experimentellen Pharmakologie". Springer-Verlag. Berlin.
- FAVIER, A. y RUFFIEUX, D. (1983). "Physiological variations of serum levels of copper, zinc, iron and manganese". Biomedicine & Pharmacotherapy, 37.
- GOODMAN, L. S. y GILMAN, A. (1975). "Las bases fisiológicas de la Terapéutica". Interamericana, S.A.
- HURLEY, L. S. y KEENEL (1987). "Manganese" en "Trace elements in human and animal nutrition". 5ª Ed. Acad. Press. New York. Londres.
- KÜHNAU, J. (1962). "Die Spurenelemente". Cap. XIII, en AMELUNG, W. y EVERS, A..
- LAFOND, J.L. (1991). "Le Manganese" cap. 7. "Les oligoéléments en Médecine et Biologie". Ph. CHAPPUIS. Ed. Med. Intern. Paris.
- MAC COY, J.H., KENNEY, M.A. GILLHAM, B. (1979). "Immune responses in rats fed marginal. Adequate and high intakes of manganese". Nutr. Rep. Int. 19: 165.

MANSELL, R.E. y HENDERSHOT, L.C. (1960). "The spectrochemical analysis of metals in rat molar enamel, femurs and incisors". Arch. oral Biol. 2, 31.

MESSINI, M. (1950-51). "Trattato di Idroclimatologia Clinica". Bolonia.

O'DELL, M. (1960). "Magnesium requirements and its relation to other dietary constituents". Fed. Proc. 19, 648.

OLIVER-RODES, B. (1992). "Revisión de parametros contaminantes en relación a la propuesta de actualización de la directiva comunitaria sobre aguas minerales naturales". Jornadas de Aguas minerales y mineromedicinales en España - 1992. Madrid.

PEÑALVER, R. (1955). "Manganese Poisoning". Ind. Med. Surg. 24: 1.

PFANNENSTIEL, W. (1961). "Über den Westdeutschen natürlichen Versand - Heilwasser". Deutschen Bäderverband E. V. Bonn.

SALVAT, S.A. Ediciones (1970). "Enciclopedia de las Ciencias". t. 9 (Química).

SAN MARTIN, I. (1994). "Oligoelementos y aguas mineromedicinales". Bol. Soc. Esp. Hidrol. Méd. vol. IX, nº 2, pág. 85.

SCHMIDT, R. F. y THEWS, G. (1993). "Fisiología Humana". Interamericana. Mc Graw Hill, Madrid.

SIMONOFF, M. (1988). "Oligoelements". Presse Term. Clim. 125, nº 4.

SÖREMARK, R. y SAMSHAL, K. (1961). "Gamma-ray spectrometric analysis of elements in normal human enamel". Arch. oral Biol. 6, 275.

WIBERG, J. S. (1958). "On the mechanism of metal activation of deoxyribonuclease". Arch. Biochem. 73, 337.

WILLS, E. D. (1960). "The relation of metal and -SH groups to the activity of pancreatic lipasa". Biochim. biophys. Acta (Amst.) 40, 481.

— • —

BALNEARIO DE LUGO - HOTEL TERMAS ROMANAS

Aguas Bicarbonatadas, Sulfuradas Mixtas, Hipertermales (43,8º)

TRATAMIENTOS: Reumatismos crónicos (Artrosis, Artritis) • Reumatismos no articulares (Ciáticas, Lumbalgias) • Afecciones Respiratorias (Faringitis, Rinitis, Sinusitis, Laringitis, Bronquitis) • Enfermedades dermatológicas • Aparato digestivo.

TECNICAS: Baños, Chorros, Hidromasajes, Baños de Burbujas • Duchas Circulares, Parafangos, Masajes • Pulverizaciones, Inhalaciones, Nebulizaciones • Duchas Nasales, Aerosoles.

Situado en Lugo dispone de hotel con 40 habitaciones con cuarto de baño, calefacción, hilo musical, televisión. Amplio aparcamiento, 6.000 m² de zona ajardinada, con embarcadero propio y un paseo peatonal de 2 kilómetros al lado del río.

Barrio del Puente, s/n • 27004 LUGO • Teléfono (982) 22 12 28 - Fax (982) 22 16 59

ABIERTO TODO EL AÑO. Reservas con una antelación mínima de 15 días.

