

TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN

DEPARTAMENTO DE NUTRICIÓN Y BROMATOLOGÍA
FACULTAD DE FARMACIA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

CONTENIDO MINERAL EN AGUAS DE RIEGO DE LA
COSTA DE GRANADA

López, M.C.; Cabrera, C.; Gallego, C.; Lorenzo, M.L.

RESUMEN

Este estudio recoge la determinación de Cu, Fe y Mn en aguas de riego de la costa de Granada (sureste de España). La técnica analítica utilizada ha sido la espectrofotometría de absorción atómica. Las concentraciones de Cu han oscilado entre no detectables y 0.20 mg/L, los niveles de Fe entre 0.1 y 1.00 mg/L, y las concentraciones de Mn entre no detectable y 2.80 mg/L. Se ha comprobado una correlación estadísticamente significativa entre los niveles de Fe y Mn.

SUMMARY

This study reports the determination of Cu, Fe and Mn in irrigation water from an area on coast of Granada (southeastern of Spain). The analytical technique used was atomic absorption spectrometry. The concentrations of Cu ranged from not detectable to 0.20 mg/L, the Fe levels from 0.1 to 1.00 mg/L, and the Mn concentrations from not detectable to 2.80 mg/L. We could establish a significant correlation between Fe-Mn levels.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo forma parte de un amplio estudio desarrollado por el Departamento de Nutrición y Bromatología, cuyo objetivo principal es evaluar la presencia de elementos minerales, entre los que se incluye ciertos elementos tóxicos, en alimentos, aguas, suelos y muestras biológicas del área costera de la provincia de Granada. Esta zona se caracteriza por presentar una agricultura

Este trabajo ha sido presentado en el V Congreso Nacional de la Sociedad Farmacéutica del Mediterráneo Latino, celebrado en Fuengirola (Málaga) en Diciembre de 1993.

ra intensiva en las inmediaciones de numerosas industrias, carreteras de intenso tráfico y núcleos de población, así como por su proximidad al mar.

Algunos minerales como cobre, hierro y manganeso resultan beneficiosos para las plantas y para eslabones superiores de la cadena trófica, ya que intervienen en diversas reacciones metabólicas (1,2). No obstante, altas concentraciones de estos elementos pueden influir negativamente sobre la fisiología de los vegetales (3) y pueden indicar contaminaciones de tipo urbano e industrial (4,5). El suelo es una fuente importante de todos estos elementos para los cultivos, pero también las aguas de riego contribuyen en gran medida, actuando como agente dispersante de los mismos en el medio ambiente, y como vía directa de acceso al propio suelo y a la vegetación (2,6).

En el presente trabajo se han analizado muestras de agua de riego recogidas en 40 puntos diferentes de la zona; en estas muestras se han determinado los niveles de Cu, Fe y Mn por espectrofotometría de absorción atómica. Esta técnica por su versatilidad, sensibilidad, rapidez y precisión es la recomendada en la Legislación Española, por diversos organismos internacionales (7) y numerosos autores (8) para este tipo de análisis.

PARTE EXPERIMENTAL

Toma de muestras

El área objeto de estudio comprende toda la Costa de Granada e incluye los municipios de La Herradura, Almuñecar, Salobreña, Motril, Torrenueva, Carchuna, Calahonda y Castell de Ferro. La zona presenta cultivos tropicales, caña de azúcar, frutales, hortalizas y cereales. También se pueden encontrar "cultivos bajo plástico" de hortalizas y frutas. En las proximidades a los terrenos de cultivo existen diversos núcleos urbanos y numerosas industrias (papelera, azucareras, destilerías, hormigones, cementos y materiales de construcción, refinerías de aceites, central térmica y depósitos de combustible).

El agua de riego para estos cultivos procede mayoritariamente de canalizaciones del río Guadalfeo, río de gran interés hidrológico en la zona; sin embargo, debido a la escasez de agua en ciertos meses del año, se ha recurrido a perforaciones de pozos y en algunos casos, a su posterior conducción hasta los invernaderos.

Para efectuar este estudio, se han tomado muestras de agua en canales de riego, acequias, pozos. La toma de muestras se ha realizado en la época estival, ya que se producen variaciones estacionales notables en el contenido mineral de las aguas superficiales (5,9). El muestreo seguido tiene un doble carácter: dirigido en las inmediaciones de las fuentes potenciales de contaminación ya citadas, y un muestreo al azar en el resto de la zona (10).

Las muestras han sido recogidas en recipientes de polietileno de 2 L previamente tratados durante 2 días con una disolución de HNO_3 6N y enjuagados con agua bidestilada desionizada. La toma se ha efectuado a nivel superficial (<15 cm).

Las muestras han sido filtradas ($<0.45\mu\text{m}$), acidificadas con 2 mL de HNO_3 por cada 100 mL de agua (equivalente a una acidez del 1.3%) y conservadas en refrigeración a 4°C hasta el momento del análisis.

Aparatos

- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer mod. 1100B (Norwalk, CT) con corrector de fondo de deuterio.
- Lámparas de cátodo hueco de Cu, Fe y Mn, Perkin-Elmer.

Reactivos

- Disolución estándar de Cu (1.000 ± 0.002 g) Titrisol Merck.
- Disolución estándar de Fe (1.000 ± 0.002 g) Titrisol Merck.
- Disolución estándar de Mn (1.000 ± 0.002 g) Titrisol Merck.
- Acido nítrico 65%, Merck Suprapure.
- Filtros de $0.45 \mu\text{m}$, Whatman.
- Agua bidestilada desionizada ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, resistividad específica) Sistema Milli-Q de Millipore.

Material

- Botes de polietileno.
- Material de vidrio de calidad contrastada.
- Micropipeta Pipetman con puntas desechables de teflón.

Análisis de las muestras

La determinación de los distintos elementos se ha efectuado directamente sobre las muestras problema obviando tratamientos previos de concentración y/o separación. Las condiciones de medida aparecen en la tabla 1.

TABLA 1

Condiciones instrumentales para la determinación de Cu, Fe y Mn en aguas de riego por espectrofotometría de absorción atómica

Llama del mechero		Rendija (nm)	Longitud de onda	Corrector de fondo	Sensibilidad (mg/L)	Rango lineal (mg/L)
Cu	aire- C_2H_2	0.7	324.8	no	0.09	0.008-10.0
Fe	aire- C_2H_2	0.2	248.3	no	0.11	0.016-5.00
Mn	aire- C_2H_2	0.2	279.5	si	0.05	0.007-2.00

Los patrones han sido preparados a partir de soluciones estándar del elemento, estableciendo el rango de linealidad para cada uno de ellos.

Se ha comprobado la sensibilidad del método analítico utilizado, definida como la concentración de analito que produce 0.0044 unidades de absorbancia (tabla 1), el límite de detección (11), la exactitud mediante ensayos de recuperación (12) y la precisión del mismo de acuerdo con la repetibilidad de 10 determinaciones sucesivas sobre muestras elegidas arbitrariamente (10). Estos parámetros son apropiados para el rango de concentración de los distintos elementos en las muestras analizadas (13).

Para constatar la ausencia de posibles interferencias de matriz en la determinación de los elementos estudiados, se ha aplicado el método de adición de patrones en 5 muestras de agua elegidas al azar entre el total muestreado; no se han detectado diferencias significativas entre la pendiente de las rectas obtenidas con alícuotas de muestra adicionadas con el elemento, y la pendiente de las rectas obtenidas a partir de los patrones de analito en medio ácido.

Tratamiento estadístico de los datos obtenidos

Los datos obtenidos han sido evaluados estadísticamente, utilizando estadística descriptiva, análisis de varianza (Test de Scheffé) y análisis de correlación lineal (10).

RESULTADOS

Los niveles de Cu, Fe y Mn encontrados en las muestras de agua de riego analizadas aparecen en la tabla 2. Las altas oscilaciones entre los distintos puntos de muestreo pueden obedecer bien a contaminaciones de origen urbano o industrial, o bien a aportes aleatorios (abonos, fertilizantes, aguas residuales). Este último factor, unido a la multiplicidad de fuentes que pueden contribuir a la presencia de Cu, Fe y Mn en aguas superficiales, imposibilita establecer cualquier correlación con la distancia a fuentes potenciales de polución ubicadas en la zona, y discernir taxativamente el origen de la misma. No obstante, se han detectado niveles elevados de Cu en las proximidades a industrias, en puntos en los que también se han encontrado altos valores de Cd (14).

TABLA 2

Niveles de Cu, Fe y Mn en aguas de riego de la Costa de Granada

Elemento	Concentración media \pm SD ^a (mg/L)	Rango (mg/L)	RSD ^b (%)
Cu	0.046 \pm 0.054	nd ^c - 0.20	117.6
Fe	0.415 \pm 0.265	0.1 - 1.00	63.99
Mn	0.710 \pm 0.665	nd - 2.80	93.74

^aSD, desviación estándar. ^bRSD, desviación estándar relativa. ^cnd, no detectable.

En la figura 2 se representan los valores medios según la procedencia de las aguas. Se puede apreciar un incremento en los niveles de Cu y de Mn en aguas de pozos respecto a las muestras de acequias y canales de riego; en cambio, se observan concentraciones de Fe más elevadas en estas últimas.

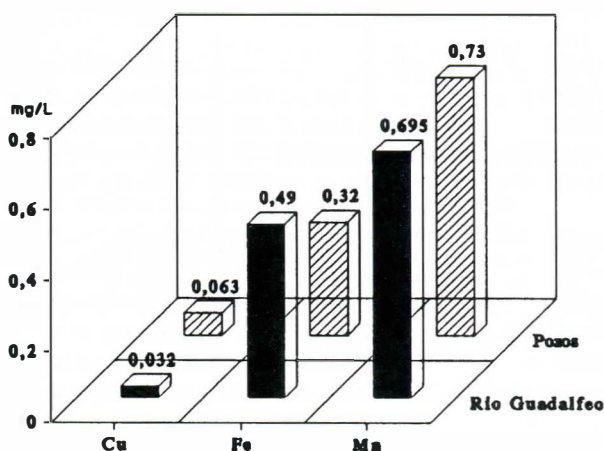


Figura 2. Niveles medios de Cu, Fe y Mn en aguas de riego de la Costa de Granada según su procedencia

La tabla 3 recoge datos sobre la presencia de estos metales en aguas según la bibliografía consultada, así como los niveles permitidos en la Reglamentación Técnico Sanitaria Española (15) en concordancia, con la Reglamentación Europea sobre la calidad de las aguas superficiales destinadas a la obtención de agua para el consumo humano. Se puede comprobar la similitud de los

niveles medios obtenidos con los aportados en otros estudios, si bien hay que resaltar la variabilidad entre los distintos puntos de muestreo, ya indicada. Sometiendo los resultados obtenidos al correspondiente tratamiento estadístico, no se ha podido comprobar la existencia de un área dentro de la zona de estudio más afectada por estos tres metales que el resto de la zona; sólo se detectan acumulaciones puntuales manifiestas.

TABLA 3

Contenido en Cu, Fe y Mn (mg/L) en aguas según la bibliografía consultada y la Legislación Española

Elemento	T. de agua	C. media	Intervalo	Referencia bibliográfica
Cu	potable	—	0.001-0.280	Fennema, 1993 (16)
	potable	0.134	-	Reilly, 1980 (6)
	potable	0.100	-	Reglamentación española, 1990
	fluvial	-	0.008-0.010	Shkinev et al., 1989 (17)
	fluvial	-	0.002-0.003	Vermeiren et al., 1990 (18)
	fluvial	0.007	-	Lippmann et al., 1979 (9)
	superficial	0.015	-	Lippmann et al., 1979 (9)
Fe	potable	0.166	-	Reilly, 1980 (6)
	potable	-	<i>n.d.</i> -1.850	López et al., 1980 (19)
	potable	0.050	<i>hasta</i> 0.200	Reglamentación española, 1990
	superficial	-	0.019-0.173	Lippmann et al., 1979 (9)
	fluvial	-	<i>n.d.</i> -1.079	Tenorio y Torija, 1992 (5)
Mn	potable	-	0.500-1.500	Fennema, 1993 (15)
	potable	0.022	-	Reilly, 1980 (6)
	potable	0.020	<i>hasta</i> 0.050	Reglamentación española, 1990
	superficial	-	0.020-0.600	Lippmann et al., 1979 (9)
	fluvial	-	<i>n.d.</i> -0.723	Tenorio y Torija, 1992 (5)

Se ha establecido una matriz de correlación entre los niveles de Cu, Fe y Mn, apareciendo los siguientes datos:

$$r_{\text{Fe-Mn}} = 0.650 \text{ (sign. } p < 0.001 \text{)}$$

$$r_{\text{Fe-Cu}} = 0.097 \text{ (no sign. } p > 0.05 \text{)}$$

$$r_{\text{Mn-Cu}} = 0.182 \text{ (no sign. } p > 0.05 \text{)}$$

Estos datos concuerdan con los aportados por otros autores (5,20). TENORIO y TORIJA (5) enfatizan en el gran paralelismo existente entre la acumulación de hierro y manganeso, y en el incremento de los niveles de ambos, en

los meses de estiaje por el aumento de la temperatura y la disminución del contenido de oxígeno en el agua, factores que favorecen su solubilización.

En cuanto a las características edáficas de la zona, es importante señalar que se trata de suelos ricos en materia orgánica, con elevada capacidad de intercambio catiónico y con una capa freática a poca profundidad que favorece la salinización de los horizontes más superficiales; la geología, la litología y la hidrología propias del área, pueden condicionar un acúmulo y una movilización considerables de estos elementos.

Se efectuarán otros estudios adicionales que permitan determinar la influencia de estos metales sobre la calidad del suelo y de los cultivos, su relación con otros elementos así como su repercusión sobre la salud humana.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) CASARETT, L.T.; DOULL J. *Casarett and Doull's Toxicology*. Macmillan Publishing Company. London, **1986**
- (2) CONCON, J.M. *Food Toxicology: contaminants and additives*. Marcel Dekker Ed. New York, **1988**
- (3) GARCIA DEL MORAL, L.F. *Ars Pharmaceutica* (1989) 20 (1-2) 103-116
- (4) MARTIN, M.H.; COUGHTREY, P.J. *Biological monitoring of heavy metal pollution*. Applied Science. New York, **1982**
- (5) TENORIO, M.D.; TORIJA, M.E. *Anales de Bromatología* (1992) 44 (1) 37-43
- (6) REILLY, C. *Metal contamination of food*. Applied Science. London, 1980
- (7) AOAC. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 15 th Edition. HELRICH K. Virginia, **1990**.
- (8) MANNING, D.C.; SLAVIN, W. *Applied Spectroscopy* (1983) 37 (1) 1-10
- (9) LIPPMANN, M.; SCHLESINGER, R.B. *Chemical contamination in the human environment*. Oxford University Press. New York, **1979**
- (10) STIEL, R.G. *Principles and procedures of statistics*. McGraw-Hill. London, 1982
- (11) LONG, G.L.; WINEFORDNER, J.D. *Analytical Chemistry* (1983) 5 (7) 713
- (12) HORWITZ, W. *J. Assoc. Off. Anal.*
- (13) HORWITZ, W. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* (1982) 65 (3) 525-530
- (14) CABRERA, C.; LORENZO, M.L.; GALLEGOS, C.; LOPEZ, M.C.; LILLO, E. *Ars Pharmaceutica* (1992) en prensa
- (15) REGLAMENTACION TECNICO-SANITARIA ESPAÑOLA (1990) BOE no. 226 de 20.9.90
- (16) FENNEMA, O.R. *Química de los alimentos*. Ed Acribia. Zaragoza, **1993**
- (17) SHKINEV, V.M.; GOMOLITSKII, V.N.; SPIVAKOV, B.Y. *Talanta* (1989) 36 (8) 861-863
- (18) VERMEIREN, K.; VANDECASTEELE, C.; DAMS, R. *Analyst* (1990) 115 17-22
- (19) LOPEZ, M.C.; ROMERO, J.; ROMERO, L.; GARCIA, R. *Ars Pharmaceutica* (1986) 27 (1) 47-56
- (20) TOMAS, X.; OBIOLS, J.; PEIRO, L. *Afinidad* (1983) 9 413-420