Investigación de la normativa técnica relativa a la toma de muestras y métodos de análisis para las aguas potables de manantial y minero-medicinales.

TOMO I

Capítulos I y II

45001

El presente estudio ha sido realizado por la empresa FRASER ESPAÑOLA, S.A., en régimen de contratación con el INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA

INDICE GENERAL


| | | Págs. |
|---|---|---|
| CAPITULO I. | INTRODUCCION, CONCEPTOS, CARACTERISTICAS Y CLASIFICACION DE LAS AGUAS. NORMATIVA ESPAÑOLA | 1. |
| | 1. INTRODUCCION | 2. |
| | 2. CONCEPTO Y ORIGEN DE LAS AGUAS | 4. |
| | 2.1. Conceptos generales | 4. |
| | 2.2. Origen de las aguas | 11. |
| | 3. CARACTERISTICAS PRINCIPALES | 17. |
| | 3.1. Anormalidades y peculiaridades en la coordinación estructural y molecular del agua | 17. |
| | 3.2. Carácteres Organolépticos | 20. |
| | 3.3. Características físicas | 24. |
| | 3.4. Características químicas | 29. |
| | 3.5. Características radiactivas. Normativa española | 55. |
| | 3.6. Materia orgánica presente en las aguas | 56. |
| | 4. CLASIFICACION DE LAS AGUAS | 63. |
| | 4.1. Legislación española | 64. |
| | 4.2. Otras clasificaciones | 69. |
| | 4.3. Estudio de los principales tipos de aguas | 83. |
| CAPITULO II. | ANALISIS DE OTRAS LEGISLACIONES | 123. |
| | 0. INTRODUCCION | 124. |
| | 1. ALEMANIA | 126. |
| | 2. INGLATERRA | 131. |
| | 3. FRANCIA | 134. |
| | 3.1. Aguas Potables | 136. |
| | 3.2. Normativa Francesa | 141. |
| | 4. ESTADOS UNIDOS | 144. |
| | 5. ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD | 151. |
| CAPITULO III. | TOMA DE MUESTRAS | 166. |
| | 1. CONSIDERACIONES GENERALES | 167. |

Págs.

2. TIPOS DE MUESTRAS 172.

3. FRECUENCIA DEL MUESTREO 176.

4. CANTIDAD 177.

5. CONSERVACION 179.

6. TOMA DE MUESTRAS PARA DETERMINACIONES ESPECIALES 183.

7. NORMATIVA ESPAÑOLA PARA LA TOMA DE MUESTRAS 186.

CAPITULO IV. DETERMINACIONES ANALITICAS 189.

1. INTRODUCCION 190.

2. DETERMINACION DE METALES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA 191.

2.1. Exposición General 192.

2.2. Aparatos 196.

2.3. Precisión y Exactitud 198.

2.4. Pretratamiento de la muestra 200.

2.5. Determinación del cadmio, calcio, cromo, cobalto, cobre, hierro, plomo, magnesio, manganeso, niquel, plata y zinc, por aspiración directa en llama de aire-acetileno 203.

2.6. Determinación de concentraciones bajas de cadmio, cromo y plomo por quelación con ditiocarbamato de pirrolidina de amonio y extracción con metilisobutil-cetona 212.

2.7. Determinación de arsénico y selenio mediante espectroscopia de absorción atómica 217.

3. DETERMINACIONES ANALITICAS DE DIVERSOS ELEMENTOS O SUSTANCIAS 225.

3.1. Arsenico 225.

3.2. Cianuro 232.

3.3. Selenio 249.

3.4. Detergentes aniónicos 250.

3.5. Grasas y aceites 258.

| | | Págs. |
|---|---|---|
| 3.6. | Fenoles | 267. |
| 3.7. | Demanda química de oxigeno | 292. |
| 3.8. | Fosfatos | 303. |
| 3.9. | Cromo | 329. |
| CAPITULO V. | BIBLIOGRAFIA | 340. |

# CAPITULO I. INTRODUCCION, CONCEPTOS, CARACTERISTICAS Y CLASIFICACION DE LAS AGUAS. NORMATIVA ESPAÑOLA

## 1. INTRODUCCION

Debido a que el agua para la bebida es susceptible de contaminarse con facilidad, sin que por ello se altere de forma ostensible, se hace necesario regular desde todos los puntos de vista, y fundamentalmente en sus aspectos técnicos y sanitarios, todas las operaciones enfocadas al control de la calidad de las distintas aguas comercializadas y destinadas al consumo por el hombre.

Dos, son los tipos de agua sobre los que se centrará este estudio: las aguas mineromedicinales y las aguas potables de manantial, quedando por tanto excluídas, todo tipo de aguas de superficie y aquellas que siendo subterráneas, necesiten para su consumo algún tratamiento que las haga inocuas para el organismo humano.

Las aguas potables de manantial y las mineromedicinales, presentan en la actualidad una ausencia de normativa técnica en España que ordene y unifique, clara y concretamente, los procedimientos a seguir para investigar las características y el método de mantenimiento de estos manantiales.

De esta manera queda inconcreto un tema que, según la técnica empleada, puede proporcionar, en muchos casos, no solamente resultados distintos sino también erróneos, en un aspecto tan importante como es la determinación de los contenidos de un agua,

que posteriormente va a ser utilizada como potable. El confusionismo existente, exige una clarificación de la situación que beneficie en primer término al consumidor y en segundo lugar al futuro de la industria relacionada con este tipo de agua.

A través de este estudio se va a investigar a fondo la normativa técnica existente tanto en España como en otros países y organismos que, de una manera u otra, trate sobre las aguas potables de manantial y mineromedicinales, incidiendo de manera especial sobre aquellos aspectos de tipo técnico que afecten a los métodos de toma de muestras y procedimientos para efectuar los análisis que permitan, principalmente, la determinación de las características físicas, químicas y organolepticas; los tipos y formas de dichos análisis; límites máximos tolerados en su contenido elemental; etc. .... No olvidar las características microbiológicas pero que caen dentro de la jurisdicción de Sanidad.

## 2. CONCEPTO Y ORIGEN DE LAS AGUAS

### 2.1. Conceptos generales

El agua pura es un compuesto de hidrógeno y oxígeno, incoloro, inodoro, insípido y transparente, que a la temperatura entre 0 y 100º C es líquido, sólido a 0º C ó temperaturas más bajas y gaseoso por encima de los 100º C (siempre a 760 mm de presión). Es la sustancia más abundante y ampliamente distribuída sobre la superficie de la tierra, así como en la composición de la materia orgánica e inorgánica. De tan amplia distribución podría pensarse que tal compuesto es extremadamente simple, pero la realidad le muestra que el agua es, desde muchos puntos de vista, un compuesto anormal y de muy peculiares características, como se detallará en el apartado 3.

Con el descubrimiento de los isótopos del hidrógeno y del oxígeno, se ha visto que la definición del agua presenta gran complejidad. En efecto, junto al agua de fórmula $H_2O$ existe la $D_2O$ sí interviene el $^2H$ ó deuterio, que se conoce como agua pesada y la $T_2O$ ó agua hiperpesada sí interviene el $^3H$ ó tritio. Igualmente existe un agua semipesada de fórmula HDO. Sí a esto se añade que existen tres oxígenos: $^{16}O$, $^{17}O$ y $^{18}O$, se llega a la conclusión que el cuerpo llamado agua es una mezcla de 18 cuerpos posibles, aunque en la práctica sea una mezcla de agua ligera ($H_2O$) y de muy pequeñas cantidades de agua pesada y de

agua hiperpesada, además de los sólidos y gases que lleva en disolución. El resto de los compuestos, prácticamente no existen.

Es fácil comprender la existencia de una gama de transición entre al agua pura y el agua más cargada de elementos sobreañadidos de diversa naturaleza y que por lo tanto el hombre haya tenido que señalar límites entre el agua potable o utilizable con fines alimentarios y las aguas no potables. Como consecuencia de esto, el agua potable no constituye una individualidad, sino que se consideran como potables todas aquellas aguas que por su composición y características no sean nocivas para la salud.

2.1.1. Agua potable de manantial

Las aguas potables de manantial están reguladas por el Decreto - 3069/1972 de 26 de Octubre , que incluye las operaciones de captación, conducción, depósito, envasado y, en su caso, tratamiento de las mismas, en orden a procurar que llegue al consumidor en las adecuadas condiciones sanitarias.

De acuerdo con dicho Decreto se entiende por aguas potables de manantial las que reuniendo una serie de características organolépticas, físicas, químicas y microbiológicas, que se especifican en el Artículo 3º de dicho Decreto y que se expondrán a lo largo - de este estudio, procedan de un venero de caudal constante y pro

tegido contra la contaminación, emerjan de forma espontánea ó hayan sido obtenidas por perforación y que al brotar tengan composición y temperatura estables.

2.1.2. Agua mineromedicinal

En primer lugar y de forma general, las aguas mineromedicinales se las puede considerar como aquellas aguas que por su composición y características pueden ser utilizadas con fines terapeúticos, por haber sido así reconodido por los organismos competentes.

Desde el punto de vista de la medicina, las aguas mineromedicinales son remedios estrictamente naturales, con eficacia y virtudes curativas acreditadas por repetida comprobación a lo largo de los siglos y de no menos valor que cualquier otra adquisición científica. En la actualidad su utilización tepapeútica ha perdido gran parte del enorme prestigio de que gozaba en siglos pasados, siendo dicha utilización considerada por muchos como anacrónica y arcaica.

En la Ley de Minas de 21 de Julio de 1973 (B. O. E. 24/7/73), se definen las aguas mineromedicinales como aquellas aguas minerales alumbradas natural o artificialmente que por sus características y cualidades sean declaradas de utilidad pública.

En el Código Alimentario Español, aprobado según Decreto 2484/1967 de 21 de Septiembre, se considera agua "mineromedicinal", o simplemente agua "mineral", a la de origen natural y pureza microbiológica que tenga propiedades características, en razón a las cuales haya sido declarada su explotación de utilidad pública.

Sin embargo, estos conceptos se complican cuando se utilizan las aguas mineromedicinales como aguas de mesa en sustitución del agua potable ordinaria, ya que entonces no se busca una acción terapeútica, sino, en términos generales, una acción fisiológica favorables para la salud, cosa que por otra parte es discutible dado que todas las aguas potables tienen propiedades favorables para la salud y hacer esa aclaración no parece tener objeto. Este problema se presenta en el Código Alimentario Español, que considera como agua de mesa, el agua "mineromedicinal o mineral" definida anteriormente, cuando se presenta al consumo en recipiente cerrado, rotulado y precintado.

A la vista de todo lo anterior parece evidente, que el encontrar diferencias claras entre lo que se denominan como aguas potables

ordinarias o de manantial, y las aguas mineromedicinales, es muy difícil si se prescinde de la acción terapeútica o la declaración de utilidad pública.

No basta para considerar un agua como mineromedicinal, con que su contenido total en sustancias minerales sea elevado o que contenga elementos particularmente activos o raros, ni tampoco que sus propiedades físicas o fisicoquímicas sean anormales. Resulta indispensable que unan a sus peculiares características la capacidad curativa o, al menos, la de modificar favorablemente la salud alcanzando así un neto carácter de agente terapeútico.

Todas estas circunstancias hicieron pensar en la conveniencia de prescindir de la designación de "aguas minerales" y dar una gran preponderación a la de "aguas medicinales" ya que ése es su carácter primordial. No obstante, el cambio no fué popular y la tradición sigue haciendo prevalecer aquella denominación o, incluso, la de "aguas termales", atendiendo a que la mayoría tienen una temperatura propia dependiente de la del lugar de emergencia, pero sin que ello signifique la necesidad de que esas aguas tengan elevada temperatura. Las aguas "termales" pierden su característica si se envasan para la venta, por lo cual tienen que contar con otras características, que no sean la de la temperatura, si se las considera mineromedicinales.

Este problema que se crea en la propia definición ha llevado a - fuertes discusiones en los propios Organismos oficiales, a nivel internacional, como es el caso de la Organización Mundial de la Salud, basándose las discusiones en un gran número de puntos de vista, llegándose al caso de que un agua rica en flúor (sin pasar de determinados límites, que posteriormente se cifrarán) puede ser favorable para la salud en ciertas regiones y muy perjudicial en otras.

Las aguas mineromedicinales están reguladas fundamentalmente por el Real Decreto-Ley de la Presidencia del Consejo de Ministros de 25 de Abril de 1928, que aprueba el Estatuto sobre la explotación de estas aguas. Como complemento de lo establecido - en dicho Estatuto y en cuanto no se oponga al mismo, es de aplicación para dichas aguas, lo dispuesto para las aguas potables - de manatial en sus artículos 4, 5, 6, 7, 8 (párrafo 1º), 12, 13, 14, 15 (apartados, a, d y g) 16 y 17 del Decreto 3069/1972 de 26 de Octubre que regula las aguas de bebida envasadas.

En la vigente Ley de Minas de 21 de Julio de 1973, título IV, artículos 23 al 30, se recogen también algunos aspectos relacionados con la autorización para la explotación de dichas aguas.

La citada Ley, en su disposición final quinta deroga los títulos I y III y el artículo 77 del Estatuto anteriormente mencionado, en

cuanto se le opongan y que se refieren respectivamente a la propiedad de las aguas mineromedicinales, sus derechos y obligaciones; expediente sobre la declaración de utilidad pública y demás trámites para la explotación de dichas aguas y finalmente, el artículo 77 encuadrado en el título VII referente a multas y otras sanciones por uso indebido, abandono o cierre del manantial en explotación.

Finalmente hay que resaltar que según la legislación española tienen competencia sobre estas aguas los Ministerios de Industria, Sanidad y Comercio.

## 2. 2. Origen de las aguas

### 2. 2. 1. Ciclo del agua

Se admite que las aguas que surgen por fuentes o manantiales, - proceden de las circulantes por el seno de la tierra que, en elevada proporción, tienen su origen en la infiltración de las precipitaciones atmosféricas.

En la actualidad, los océanos y mares ocupando más del 70 % de la superficie total del globo terráqueo, constituyen una gigantesca reserva de agua capáz de cubrir todas las exigencias y que - sirve de punto de partida para el establecimiento de lo que se denomina ciclo del agua (Fig. nº I. 2. 1.)

Se calcula que del agua caída en forma de lluvia sobre España - (500 mm/$m^2$, por término medio aproximadamente), un 30 % se desliza sobre la tierra, un 50 % se evapora y el 20 % restante - se infiltra hasta encontrar una zona compacta o un estrato impermeable sobre el que pueda acumularse, constituyendo depósitos subterráneos o capas freáticas, que cuando se cortan espontánea o artificialmente, permiten la salida del agua al exterior, constituyéndose así los manantiales, pozos artesianos o pozos - ordinarios.

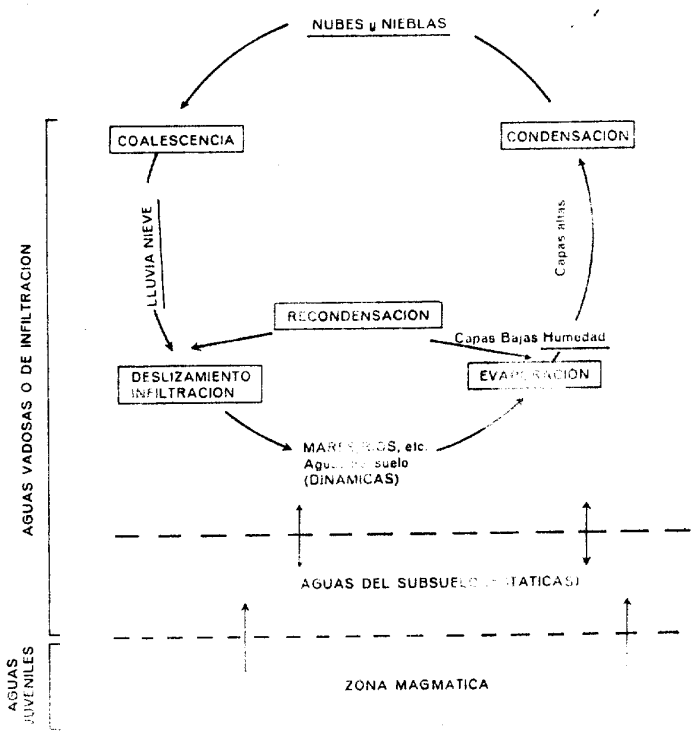
NUBES y NIEBLAS
COALESCENCIA
CONDENSACION
LLUVIA NIEVE
RECONDENSACION
Capas Bajas Humedad
DESLIZAMIENTO
INFILTRACION
(DINAMICAS)
AGUAS VADOSAS O DE INFILTRACION
AGUAS
ZONA MAGMATICA

Fig. I.2.1.

2.2.2. Génesis geológica. Teorías

Prácticamente todas las aguas potables tienen su origen en las - precipitaciones atmosféricas; pero en el caso de las aguas mineromedicinales o potables de manantial, aquí consideradas, el problema es más complejo, ya que sí bien todas emergen después de un trayecto ascendente, su origen real puede encontrarse a profundidad variable que a veces sobrepasa los 20.000 m. Ahora bien, - la capa subterránea de agua puede tener su origen en aguas meteóricas infiltradas, admitiendo que en un circuito de aguas termales exista una rama ascendente caliente y una rama descendente fría. La mineralización de estas aguas es consecuencia de la disolución de los materiales que encuentran a su paso, y la temperatura, -- fruto del grado geotérmico.

Las aguas vírgenes, eruptivas o primitivas, también llamadas hipógenas por Suess, se consideran formadas en las regiones ígneas de la corteza terrestre y relacionadas con fenómenos volcánicos. La teoría "eruptiva" (Beaumont-1874), explica que las fuentes -- termominerales podrían ser consideradas como volcanes privados de la facultad de emitir productos que no fueran emanaciones gaseosas que, en la mayoría de los casos, solo llegan a la superficie condensadas en forma de aguas minerales y termales. Esta - teoría está apoyada en la frecuente coincidencia de aguas minerales primitivas con filones metálicos y su asiento preferente en terrenos volcánicos o terrenos atravesados por cordilleras eruptivas.

Además, en su composición suelen figurar el nitrógeno, helio, carbono libre, sales amoniacales, halógenos, azufre y otros materiales presentes en fumarolas y emanaciones volcánicas y siempre ausentes en las aguas meteóricas. Las teorías llamadas "sintéticas" defendidas por Gautier y Suess, sostienen que grandes cantidades de hidrógeno y otros elementos se liberan constantemente de las rocas incandescentes y ascendiendo hacia la superfice reaccionan con el oxígeno que ha penetrado desde la atmósfera o se ha liberado de los distintos óxidos, produciéndose vapor de agua que se licúa y mineraliza, saliendo al exterior bajo forma de agua termal.

A pesar de las teorías expuestas, el origen de las aguas objeto de este estudio no está aclarado, pues si importante es el origen magmático, no es despreciable el meteórico, y más cuando un número considerable de manantiales no tienen relación alguna con fenómenos volcánicos. Se pueden admitir ambos orígenes ya que se tienen conocimientos precisos de que muchas de las aguas consideradas son mixtas, esto es, mezcla de aguas vírgenes o eruptivas y aguas de infiltración

### 2. 2. 3. Mineralización de las aguas

La mineralización de las aguas telúricas puede tener su iniciación en los núcleos necesarios para que se formen las gotas que se precipitarán como lluvia, pero también pueden captar elementos mi-

neralizantes de la misma atmósfera y de la superficie terráquea. La fuente fundamental de mineralización de las aguas, se encuentra en los estratos que ésta atraviesa en su descenso hacia el interior del planeta.

En las capas más superficiales de terrenos sedimentarios se captan las sales más solubles, principalmente alcalinas y alcalino-térreas, tales como cloruros, sulfatos, carbonatos, etc., así como materia orgánica, oxígeno, $CO_2$, etc., la toma de carbónico les facilita el disolver determinadas sales, en especial carbonatos, a su paso por calizas. Pueden proporcionarse, además, silicatos, fosfatos, etc., a su paso por los estratos superficiales, y también indicios de hierro si los terrenos son ricos en piritas. En resumen, su mineralización depende de las zonas atravesadas en su trayecto descendente o ascendente a través de los estratos terrestres.

Las aguas profundas tienen en general menor mineralización cuantitativa, pero esta es, en cambio, más variada pues se encuentran distintas combinaciones de nitrógeno, azufre, arsénico, bromo, flúor, etc.

Se puede pues admitir que la mineralización de las aguas puede facilitar la determinación de su origen.

Como resumen de todo lo anterior y si se admite que del 85 al -

90 % del caudal total de las aguas que brotan en la superficie terrestre es de procedencia meteórica, y sólo una pequeña fracción es realmente magmática, se puede reseñar que las aguas que contienen flúor, boro o elevadas proporciones de $CO_2$ son de procedencia profunda, relacionadas con magmas residuales. Por el contrario, son poco profundas las que contienen bromo y escasa proporción de $CO_2$. Respecto a los iones $SO_4^{=}$ y $SH^-$, no puede deducirse de su presencia ninguna significación importante, puesto que su origen puede ser muy diferente, y algo semejante ocurre con los cationes sodio, calcio y magnesio. Los compuestos de silicio pueden caracterizar a las aguas profundas de alta temperatura y la radiactividad suele proceder de las zonas más superficiales de los batolitos graníticos, siendo sin duda los minerales de uranio depositados en las pegmatitas los determinantes de esta propiedad, en la mayoría de las aguas.

También es interesante considerar que el agua magmática, una vez condensada, circula en estado líquido aún a temperaturas por encima de los 100º C, facilitada por la presión a que está sometida. El agua líquida a tan elevadas temperaturas adquiere especiales capacidades que le permiten transformarse en un agente geoquímico de gran importancia. Esto, unido a la alta temperatura del medio y de los manantiales, permite la formación de silicatos dobles o triples, sulfosilicatos, sulfosales, cloruros mixtos, etc., que son arrastrados por las aguas profundas hacia la superficie, junto a toda una larga serie de elementos químicos.

## 3. CARACTERISTICAS PRINCIPALES

### 3.1. Anormalidades y peculiaridades en la coordinación estructural y molecular del agua

Como se indicaba al definir el concepto de agua en el apartado número 2 de este capítulo el agua es un compuesto anormal y de -- muy peculiares características. Tales peculiaridades se revelan en numerosas propiedades, entre las cuales se encuentran como más importantes las siguientes:

- El valor máximo de su densidad, lo presenta el agua líquida a la temperatura de + 3, 98º C, disminuyendo cuando sube o baja ésta.

- El agua, como consecuencia de lo anterior, sufre una expansión al solidificarse.

- Tiene una tensión superficial muy elevada.

- Alto coeficiente de viscosidad en relación con otros hidruros semejantes.

- El calor específico del agua sigue un curso anormal, ya que su valor es anormalmente elevado y alcanza su mínimo a - 35º C.

- Calor de vaporización alto.

- Conductividad térmica elevada.

- Fuerte poder ionizante y constante dieléctrica elevada.

- Gran poder disolvente.

- Propiedades de combinación.

- Propiedades oxidantes.

Han sido varias las teorías que han tratado de explicar estas y otras muchas aparentes anomalías del agua (Roentgen, Schade), pero fueron Bernal y Fowler en 1933 quienes dieron el paso más importante aplicando técnicas espectrográficas y de difracción de rayos X al estudio de la disposición estructural interna del agua líquida, llegando a las tres disposiciones siguientes:

1) Tridimítica o tetraédrica ($T < 4^{\circ}$ C).

2) Cuarcítica o trigonal-trapezoédrica (temperatura ordinaria)

3) Empaquetamiento cerrado (altas temperaturas).

Los estudios realizados indican igualmente que la estructura del agua líquida es más parecida a la del agua sólida que a la gaseosa.

Las moléculas de agua pueden ser asimiladas a dipolos, lo que le da posibilidades de acción eléctrica y gran capacidad de reacción, y así, por ejemplo permite interpretar:

a) Posibilidad de asociación de las moléculas entre sí, en virtud de los llamados enlaces de hidrógeno.

b) Posible unión a otras moléculas polares (hidratación).

c) La acción ioizante o disociante del agua, en virtud de la atracción electrostática de cada extremidad del dipolo.

d) Posibilidad de inducir dipolos en moléculas no polares.

Es también destacable su poder organizador debido al carácter dipolo de sus moléculas, los dos electrones no compartidos de su átomo de oxigeno y su alto grado de formación de enlaces de hidrógeno. Por todo ello el agua, incluso en estado líquido, puede mantener o establecer la ordenación de muy diversos materiales y sistemas.

## 3. 2. Carácteres Organolépticos

### 3. 2. 1. Olor y Sabor

Desde el punto de vista fisiológico, los sentidos del gusto y del olfato están íntimamente relacionados, de tal modo que la percepción organoléptica de sabor y olor se confunde generalmente con una sola.

El olor y el sabor pueden ser debidos a la presencia en el agua de compuestos químicos, materias orgánicas en descomposición ó ciertos organismos. Olores y sabores muy desagradables pueden ser causados por esencias liberadas en pequeñisimas cantidades por los organismos vivos (algas, hongos, etc.).

Respecto a la cantidad de sustancias necesarias para producir sabor u olor, en general bastan vestigios no determinables por los métodos clásicos de análisis para producir sabor u olor desagradable, solo perceptible por el sentido del olfato o del gusto.

Las aguas mineromedicinales suelen ser inodoras, pero por ejemplo, las sulfuradas huelen a huevos podridos, las fuertemente cloruradas tienen un olor que se ha denominado clorado, etc. El sabor depende de la mineralización y la temperatura. Las cloruradas son saladas; las sulfatadas, amargas; las carbogaseosas, acídulas; las ferruginosas, estípticas, etc.

### 3.2.2. Color

Todas las aguas presentan una tonalidad variable, dependiente de muy variadas circunstancias. Esta tonalidad, más o menos acusada, es el color del agua y tiene su origen en causas internas y externas. Las primeras son debidas a los materiales disueltos y a los suspendidos en la misma agua y las segundas, o sea las causas externas, tienen su origen en la absorción de las radiaciones de mayor longitud de onda.

A su vez, este color del agua es de dos tipos: el aparente, que es el color que presenta el agua bruta y el verdadero, que es el que queda después de haber separado la materia en suspensión.

Las sustancias productoras de color son varias, produciendo cada una de ellas y su conjunto las diversas tonalidades que se presentan. Sin embargo, es muy poco lo que se sabe acerca de la composición de la materia colorante, excepto que es probablemente una mezcla compleja de un cierto número de compuestos orgánicos en forma coloidal y que la mayoría de estos compuestos tienen carga eléctrica. Estas partículas responsables del color están fundamentalmente provistas de carga negativa y pueden descargarse y flocular cuando se las somete a la acción de un campo eléctrico.

La mayoría de las aguas minerales son incoloras, pero a veces muestran cierta coloración: tal ocurre en las aguas sulfuradas,

que son verde-azuladas, pasando a amarillentas con la conservación; las aguas ferruginosas pueden ser rojizas; las cloruradas, verdoras, etc. En todos los casos la coloración verdadera se debe a las sustancias disueltas y no a las suspendidas, por lo que no puede confundirse con la turbidez y todo intento de medida debe precederse de centrifugación.

### 3.2.3. Turbidez

En general, las aguas suelen ser límpias, pero en algunos casos, y más si son conservadas, pierden tal carácter como consecuencia de reacciones químicas y floculaciones que ocurren en su seno o simplemente por contener partículas sólidas en suspensión, que les confieren un cierto grado de turbidez que puede medirse por distintos medios, como se describirá posteriormente.

### 3.2.4. Normativa española

El Código Alimentario Español en su capítulo XXVII, Sección 1a., dedicada a las aguas de consumo, especifica los valores convenientes y tolerables del color, olor, sabor y turbidez, referidos al agua natural, que a continuación se expresan:

a) Valores convenientes:

- Olor: Inodora.
- Sabor: Insípida.

- Color (en Pt): Hasta cinco miligramos por litro de agua.
- Turbidez (en Si $O_2$): Hasta cinco miligramos por litro - de agua.

b) Valores tolerables:

Como límite máximo se admiten los siguientes,

- Olor: Inodora, excepto en aguas sometidas a tratamiento de potabilización, en que se tolerará ligero olor característico del potabilizante empleado.
- Sabor: Insípida, excepto en aguas sometidas a tratamiento de potabilización, en que se tolerará ligero sabor característico del potabilizante empleado.
- Color (en Pt): 15 miligramos por litro de agua.
- Turbidez (en Si $O_2$): 10 miligramos por litro de agua.

Por lo que se refiere a las aguas potables de manantial, el artículo 3 del Decreto 3069/1972 de 26 de Octubre fija,para los caracteres organolépticos,que el agua debe carecer de olor y sabor desagradables, así como de coloración, turbidez y sedimentos perceptibles.

## 3.3. Características físicas

En el punto 3.1., han quedado resumidas en gran parte las propiedades físicas del agua, que le confieren tan especiales características. Como complemento al resumen mencionado se citan a continuación algunos conceptos básicos de algunas de ellas.

### 3.3.1. Densidad y peso específico

La densidad ( $D = \frac{M}{V}$ ) y el peso específico ($P.E. = \frac{P}{V}$), son conceptos distintos, aunque se empleen como sinónimos por ser de valores relativos numéricamente iguales, dependientes de la mineralización y, en las aguas minerales, siempre superiores a los de las aguas puras.

Como ya se indicó anteriormente, la densidad del agua es máxima a 4º C (3,98º C), disminuyendo cuando sube o baja la temperatura, como se observa en el cuadro siguiente (cuadro nº I. 3.1.)

CUADRO Nº I. 3. 1.

## VARIACION DE LA DENSIDAD CON LA TEMPERATURA

| Temperatura | Densidad | Temperatura | Densidad | Temperatura | Densidad |
|---|---|---|---|---|---|
| - 5º | 0,9993 | 1º | 0,99993 | 10º | 0,99973 |
| - 2º | 0,9997 | 2º | 0,99997 | 25º | 0,9971 |
| - 1º | 0,9998 | 4º | 1,00000 | 50º | 0,9881 |
| 0º | 0,9999 | 5º | 0,99999 | 100º | 0,9584 |

### 3. 3. 2. Conductividad eléctrica

El agua pura, tiene una conductividad eléctrica muy débil, del orden de 0,05. $10^{-6}$ Ohm $^{-1}$ cm$^{-1}$, pero basta disolver en ella cualquier sal ionizable para que adquiera tal propiedad, y de esta forma en el agua natural, los electrólitos disueltos hacen que esta sea más conductora, tanto más cuanto mayor sea la concentración de electrólitos disueltos, llegando hasta un cierto límite ya que entran en juego las interacciones iónicas.

Se puede admitir pues, que la conductividad de un agua es proporcional a su mineralización total y, por lo tanto, a la suma de las conductividades respectivas de los iones que pueden tener disueltos. Hay que añadir también, que la temperatura modifica mucho la conductividad de una solución y de forma general se puede afirmar que la conductividad específica aumenta un 2 % de su valor - por cada incremento de 1º C en la temperatura.

### 3. 3. 3. Temperatura y punto de ebullición

La temperatura es una de las constantes físicas que tiene una importancia grande en el desarrollo de los diversos fenómenos que se realizan en el seno del agua como, por ejemplo, en la solubilidad de los gases y de las sales, en las reacciones biológicas, etc. (cuadro nº I. 3. 2.)

CUADRO Nº I. 3. 2.

## SOLUBILIDAD DE ALGUNAS SALES EN AGUA A DISTINTAS TEMPERATURAS (En g/Kg de solución)

| O | NaCl | KCl | $CaCl_2$ | $MgCl_2$ | $Na_2SO_4$ | $CaSO_2$ | $MgSO_4$ | $NaNO_3$ | $Ca(NO_3)_2$ | $Na_2CO_3$ | $NaHCO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0º | 263,4 | 219 | 373 | 346 | 44,9 | 1,756 | 211 a ↓ 1,80 | 422 | 482 | 64,2 | 64,5 |
| 10º | 263,6 | 238 | 394 | 349 | 82,6 | 1,926 | 236 | 446 | | 107,0 | 75,8 |
| 20º | 264,4 | 255 | 427 | 351 | 160,2 | 2,016 | 262 | 468 | 555 | 177,5 | 87,6 |
| 30º | 265,6 | 272 | 501 | 357 | 291,0 | 2,095 | 290 | 490 | 594 | 271,5 | 99,9 |
| 40º | 267,2 | 287 | 535 | 365 | 325,0 | 2,120 | 313 | 512 | 653 | 326,6 a 40º 9 | 112,7 |
| 50º | 269,1 | 300 | | 370 | 318,0 | 2,083 | 334 | 533 | 730 | 320,0 | 126,7 |
| 60º | 271,1 | 313 | 578 | 378 | 312,0 | 2,015 | 349 | 555 | | 316,0 | 140,9 |
| 70º | 273,2 | 326 | 586 | 385 | 306,0 | | 371 | 576 | | 314,0 | |
| 80º | 275,6 | 337 | 595 | 397 | 302,0 | | 351 | 597 | | | |
| 90º | 278,1 | 350 | 604 | 410 | 299,0 | | 345 | 617 | | 305 | |
| 100º | 281,5 | 359 | 614 | 424 | 299,0 | 0,67 | 318 | 635 | | | |

Como es sabido, la temperatura de la tierra aumenta con la profundidad y esto pudiera ser una causa de la temperatura de las aguas profundas. Se define como grado geotérmico la profundidad a la cual es necesario descender para obtener un aumento de temperatura igual a 1º C, siendo esta profundidad una media de 33 m., aunque en realidad varía de 15 a 50 metros. A veces la elevación de temperatura es, sin embargo, mayor de la correspondiente a su profundidad, tal como ocurre en zonas volcánicas. Por otra parte la temperatura de las aguas subterráneas depende de las del terreno que drena, pudiendo influir, además de la profundidad, la naturaleza de las rocas.

Existen diversas clasificaciones de las aguas según sea su temperatura, tal como se describe en el punto número cuatro.

Finalmente hay que recordar que el agua hierve a 100º C, a 760 mm. de presión y que el punto de ebullición así como el de congelación son anormales, debido a las asociaciones moleculares. El punto de ebullición debería estar, sí la molécula fuese única, por debajo de -63, 5º C.

## 3.4. Características químicas

### 3.4.1. Acidez y alcalinidad

La acidez o alcalinidad del agua mineral se expresa por la concentración efectiva de hidrógeniones o pH. En la molécula de agua existen en potencia iones $H^+$ y $OH^-$, y a través de ellos puede intervenir en una serie de reacciones químicas, determinando disociaciones moleculares, esto es, acciones hidrolíticas. La disociación puede favorecerse mediante agentes físicos (rayos X, radón, etc.), incorporación de iones, ciertos radicales, etc.

En el agua pura el número de moléculas disociadas es bajísimo, encontrándose intactas en una enorme mayoría y en tan elevada cantidad, que su conjunto puede considerarse constante, pudiéndose admitir que el "producto iónico" del agua es también constante: $(H^+)\ (OH^-) = K = 10^{-14}$, y en virtud de la igualdad de concentraciones iónicas se obtiene:

$$(H^+) = (OH^-) = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

lo que es tanto como decir que en el agua pura hay una molécula disociada por cada 10.000.000 intactas, aunque estos valores pueden ser modificados por múltiples factores.

En general, las soluciones en que $(H^+) = (OH^-)$, se consideran neutras (pH = 7). Si predominan los $(OH^-)$, son alcalinas ($pH > 7$), y si los $(H^+)$ ácidas ($pH < 7$), influyendo enormemente en estos valores las sustancias que pueda llevar el agua en solución.

El valor del pH en las aguas mineromedicionales oscila entre 5, 5 y 8, 5. Las aguas con pH bajo contienen ácido carbónico libre e hidrógeno sulfurado libre, ácidos húmicos, etc., según sea su origen y procedencia. - Las aguas de pH alto suelen ser las calcáreas, sulfurosas, etc. Lo interesante de este aspecto, es señalar que la existencia de determinados - iones en las aguas pueden lograr un pH equilibrado, y así, en la mayoría de las aguas bicarbonatadas naturales, la proporción de bicarbonato y - especies con él relacionadas son las suficientes para ejercer una acción tampón, es decir, que el pH se estabiliza en tanto no se produzca un cambio considerable de su equilibrio iónico.

3. 4. 2. Potencial redox

Las soluciones en general, y por consiguiente las aguas potables de manantial y las mineromedicionales, son oxirreductoras, es decir, que pueden intervenir en los procesos de este tipo en virtud de su potencial redox o rH, que se conoce mediante la aplicación de la fórmula siguiente:

$$rH = E + 0,06 \ pH/0,03$$

siendo E el valor de la fuerza electromotriz de la pila de concentración constituída por el agua examinada y un electrodo de referencia.

El potencial redox de las aguas de alimentación y en general de las superficiales, suele ser superior a 27 (neutralidad redox) por contener oxígeno atmosférico. Las aguas profundas suelen ser reductoras y por tanto con rH inferior a 27. Así, por ejemplo, las aguas sulfuradas son siempre reductoras de no ser oxidadas con la consiguiente aparición de azufre, tiosulfatos, sulfitos, etc., las bicarbonatadas, sódicas o cálcicas y

más las ferrosas, son reductoras, pero si pierden carbónico o se oxidan, elevan considerablemente su valor de rH.

Estos hechos acreditan que el rH permite conocer la perfecta conservación de las propiedades de las aguas que sean, como las estudiadas aquí, verdaderas soluciones.

### 3.4.3. Residuo seco

Se denomina residuo seco a la cantidad de sustancias disueltas en las aguas naturales; puede determinarse evaporando a sequedad una cantidad determinada y pesando el residuo. El conocer su valor es de una gran importancia en las aguas minerales.

Con respecto a la alimentación humana, hay que hacer notar que la cantidad límite de sales minerales que el hombre puede consumir varía según los autores. Algunos consideran como cantidad límite 750 mg/l. y otros elevan bastante esa cantidad. Lo cierto es que en gran parte la cantidad tolerada depende de la costumbre, siendo numerosas las personas que beben regularmente aguas con cantidades mucho mayores, sin que se haya advertido perjuicio alguno. Lo que ocurre es que al intentar beber este agua cargada en sales personas no acostumbradas la mayoría de ellas la rechazan con repugnancia, por tener un sabor calificable por los no habituados, como insoportable.

Hoy día está comprobado que el hombre puede consumir agua que contenga hasta 2.500 mg/l. sin quebranto para su salud. Por encima de esta dosis no puede tolerarse para un uso continuo, pudiendo hacerse esporádicamente si su contenido salino no soprepasa los 5.000 mg/l.

Existen zonas en el mundo, donde se utilizan aguas muy cargadas en sales, como en Gabes con 3.000 mg/l., Agadir 1.800 mg/l., Erfond - - 4.300 mg/l., etc. De forma general se puede afirmar que el carbonato cálcico no es nocivo y en pequeñas cantidades facilita la digestión y hace el agua agradable al paladar. No ocurre lo mismo con los carbonatos alcalinos, cuya presencia presenta graves inconvenientes. El sulfato magnésico comunica al agua un sabor amargo. Los fulfatos alcalinos tienen efectos moderados. Un contenido elevado en materias disueltas en el -- agua, en especial sulfatos, ejerce una acción laxante sobre las personas no habituadas.

### 3.4.4. Sustancias presentes en las aguas minerales

Al hablar de la mineralización de las aguas en relación con su origen, se señaló, en gran parte, la gran cantidad de sustancias que están presentes en las mismas. En este apartado se va a pasar revista detallada a los - aniones, cationes, sustancias no ionizadas, gases y demás sustancias - que acompañan a las aguas minerales, excluyendo, sin embargo, la materia orgánica y sustancias radiactivas que por su importancia y peculiaridades se estudian en otros apartados.

#### 3.4.4.1. Cationes alcalinos

A) Sodio y Potasio: Ninguno de estos dos elementos se encuentran libres en la naturaleza. Sin embargo, combinados se encuentran en gran - abundancia en rocas constituidas por silicatos complejos, como los feldespatos. A veces, en grandes cantidades, se presentan en las - zonas áridas, constituyendo depósitos litorales, en forma de sulfatos, nitratos, cloruros, carbonatos, bórax, etc., estando también muy - difundidos por la superficie de la tierra.

El sodio está siempre en las aguas en mayor concentración que el potasio, salvo muy raras excepciones. Una explicación a este hecho es su distinto comportamiento en cuanto a los fenómenos de cambio y de absorción. La relación entre ambos elementos en las aguas minerales oscila entre 1 a 5 y 1 a 20, en favor del sodio. En general se puede afirmar que los altos contenidos de sodio van acompañados por contenidos elevados de fluoruros, y que las aguas más ricas en potasio son de origen profundo.

El sodio figura tanto en las aguas superficiales fuertemente mineralizadas (cloruradas y sulfatadas) como en las profundas hipertermales de débil mineralización (oligometálicas). En particular, se encuentra en todas las aguas mineromedicinales y, en muchos casos, como catión predominante.

B) Litio: El litio es también frecuente, pero en muy baja concentración, si bien en España existen manantiales fuertemente litinados como son los de la Toja, Mondariz, Vilajuiga, Castromonte, etc.

3. 4. 4. 2. Cationes alcalinotérreos

A) Magnesio: El magnesio no existe libre en la naturaleza. Se encuentra combinado, como carbonato ($CO_3Mg$), constituyendo la magnesita o giobertita; como sulfato y cloruro formando parte de sales dobles en diversos yacimientos; los silicatos son bastante frecuentes, estando entre los principales, el talco, el asbesto, la sepiolita, la serpentina y el olivino.

El magnesio como el calcio, es frecuente en las aguas, en particular en las procedentes de terrenos terciarios. En España se cuenta con aguas de gran contenido magnésico.

B) Calcio: Tampoco existe libre en la naturaleza. Combinado se encuentra en gran abundancia como sales de los ácidos sulfúrico y carbónico principalmente. Como carbonato cálcico se encuentra en la piedra caliza, creta, mármol, aragonito, etc., como sulfato cálcico en el yeso y la anhidrita, como fluoruro de cálcio en la fluorita o espato flúor y como fosfato en el apatito y la fosforita.

El calcio es uno de los elementos mineralizantes que se encuentra con mayor frecuencia en las aguas en mayor cantidad que el magnesio, en perfecta relación con su amplia distribución en la naturaleza. A las aguas pasa o bien por simple disolución, cuando tiene su origen en los yesos o silicatos, o bien por ataque de las calizas o dolomías, por la acción del anhídrido carbónico. Las aguas ricas en calcio suelen ser frías y no tan mineralizadas como las sódicas.

C) Otros: El berilio no tiene importancia en la química del agua y junto al estroncio y el bario, cuyo interés es muy limitado, se han señalado como acompañantes del calcio, en proporciones bajísimas. De mayor interés es el estroncio, porque el isótopo de peso atómico 90 se puede acumular en ciertas fuentes acuíferas, por lo que puede ser considerado como indicador de polución radiactiva.

3. 4. 4. 3. Elementos de transición

A) Hierro: Es un elemento muy difundido en la naturaleza, encontrándose sensiblemente presente en todos los terrenos. No existe libre; sus compuestos más importantes son: hematites roja ($Fe_2O_3$), hematites parda o limonita ($Fe_2O_3 \cdot n\ H_2O$); magnetita ($Fe_3O_4$); siderita ($Fe\ CO_3$); pirita ($S_2Fe$), etc.

El hierro se encuentra disuelto en muchas aguas naturales, fundamentalmente en las aguas subterráneas y con gran frecuencia en las mineromedicinales, en baja concentración. Suele encontrarse en estado de carbonato, sulfato y sobre todo en forma de bicarbonato ferroso y, más rara vez, sulfuro, hidróxido, crenatos o apocrenatos, etc.

Del interés del hierro puede dar una idea el que toda agua que contenga más de 10 mg. de ión ferroso o férrico por litro, se considera agua ferruginosa, prescindiendo de los restantes componentes de la misma. Estas aguas suelen relacionarse con terrenos primitivos o paleozoicos y muchas veces aparecen en zonas volcánicas.

Las aguas bicarbonatadas ferruginosas son muy estables si el carbónico se mantiene a suficiente presión y concentración, lo cual significa una difícil conservación, ya que el ión ferroso precipita al estado férrico en contacto con el aire. El ión férrico es más soluble, pero requiere un pH inferior a 4, 3 , muy raro en las aguas minerales.

B) Manganeso: No se encuentra libre en la naturaleza sino formando compuestos como la pirolusita ($Mn\ O_2$), braunita ($Mn_2\ O_3$), etc.

Suele acompañar al hierro en las aguas minerales, aunque su proporción sea muy pequeña. Cuando existe en cantidades apreciables, produce en el agua un sabor desagradable, lo que hace que su presencia sea notada al beber y su acción tóxica (afecta al sistema nervioso - central) más fácilmente evitada.

Como el hierro, es soluble en forma reducida, pero las formas oxidadas son casi insolubles. Es más estable que el hierro, precisándose para su precipitación elevar mucho el pH o recurrir a fuertes oxidantes.

En España figura el manganeso en la composición de muchos manantiales, tales como los de Hervidens de Fuensanta, Incio, Lugo, Lanjarón, etc., aunque el contenido no suele pasar de fracciones de miligramo.

C) Cobre: El cobre se encuentra en la naturaleza libre y combinado - formando numerosos compuestos, como con la cuprita, calcopirita, malaquita, etc. Se presenta muy raramente en las aguas dulces (de 5 a 1.000 $\mu g$/l) siendo interesante su estudio porque al estado de trazas es indispensable para el organismo. A dosis relativamente importantes es tóxico, comunicando al agua un sabor especial. Su - principal acción es catalítica, como también ocurre con el manganeso y el cobalto.

3.4.4.4. Otros cationes

El análisis espectrográfico ha permitido comprobar la presencia en las aguas objeto del estudio de un gran número de cationes, tales como el aluminio, plata, plomo, bismuto, zinc, cadmio, galio, titanio, vanadio, etc. Son los llamados "oligoelementos" o "microcomponentes" cuya presencia en las aguas es muy pequeña y que son capaces de ejercer acciones directas e indirectas en el organismo, integrarse en grandes complejos, intervenir catalíticamente, etc. aunque no se conoce perfectamente el papel que desempeñan, así como la importancia que puedan tener.

3.4.4.5. Halógenos

A) Flúor:

El flúor en las aguas procede de los minerales fluorados, como la fluorina, la criolita, el fluorapatito, etc. El contenido medio de las rocas es del orden de 0,01 a 0,02%. La gran dispersión de este elemento explica su presencia en las aguas subterráneas, pero no hay relación estrecha entre el contenido en fluoruros y la naturaleza de los terrenos atravesados, según la teoría de Schoeller. La presencia de fluoruros en las aguas eruptivas profundas es en proporciones relativamente elevadas.

La presencia de flúor en las aguas ha adquirido una gran importancia desde que se descubrió que, en presencia de proporciones de más de 1,5 mg/l, produce en el esmalte de los dientes unas motas coloreadas en amarillo, marrón o negro (fluorosis), siendo especialmente sensibles a esta lesión los niños pequeños, aunque no se manifiesta esta enfermedad hasta los diez años, siendo entonces irreversible.

A raíz de descubrirse dicha enfermedad, se llevaron a cabo multitud de trabajos de investigación tratando de conocer el mecanismo de la misma, descubriéndose que si contenidos de 1 mg/l o más eran nocivos, cuando deja de ingerirse o las cantidades son ínfimas en la ración alimenticia (agua más alimentos) se produce un incremento de la caries dental.

Según esto, es muy importante tener en cuenta el contenido de flúor, tanto en los alimentos como en el agua, y si ésta contienen cantidades superiores a 1,5 mg/l, debe someterse a un tratamiento defluorante.

Si el agua contiene poco flúor o nada, se ha puesto en práctica fluorar el agua, a fin de que tenga la cantidad deseada. Este procedimiento tiene muchos detractores que opinan que fluorar el agua es añadir un medicamento a la misma, lo cual si a unos puede beneficiar a otros puede perjudicar, siendo mucho más racional fluorar el agua de las personas que por diagnóstico médico lo precisen.

B) Cloruros:

El ión cloruro es uno de los iones que están siempre presentes en las aguas, dependiendo su concentración de los terrenos drenados y pudiéndose encontrar entre límites muy amplios. En las aguas subterráneas oscila entre 10 y 20 mg/l. En general se admite que las aguas más ricas en cloruros son las procedentes de terrenos sedimentarios y, especialmente, de los terciarios; pero también en las profundas suelen figurar los cloruros, aunque siempre en menor -

proporción. El grave inconveniente que presentan los cloruros en - el agua es principalmente el sabor desagradable que le comunican, pues desde el punto de vista sanitario, su efecto nocivo es nulo.

C) Bromuros y Yoduros:

Las aguas de bebida en general no contienen cantidades importantes de estos elementos, todo lo más del orden de microgramos por litro, encontrándose por lo común en las aguas subterráneas en mayor proporción así como en aguas cuya mineralización es de origen lacunario. Las relaciones de estos elementos con la nutrición, fundamentalmente en relación con el contenido en yodo y el desarrollo del bocio endémico en algunas regiones, no dependen solamente del contenido en yodo de las aguas, sino que además influyen otros factores.

En el organismo humano, el yodo está localizado en gran parte en el tiroides, siendo la ración cotidiana de alrededor de tres microgramos por kilogramo de peso.

3. 4. 4. 6. Derivados nitrogenados

Se entiende por derivados nitrogenados el amoniaco y los ácidos nitroso y nítrico, derivados, que en general, tienen una gran importancia en las aguas potables, pero prácticamente nula en el caso de las aguas minero-medicinales, en que tales componentes son excepcionales y si aparecen son signo de contaminación.

Los compuestos nitrogenados del agua provienen fundamentalmente de - los compuestos orgánicos o vegetales, pero en esencia, el nitrógeno, que

es un elemento relativamente poco abundante en la superficie del globo, proviene sobre todo de la atmósfera, de donde continuamente lo están extrayendo los seres vivos para realizar sus metabolismos.

En las aguas subterráneas se encuentran a veces trazas de amoniaco, lo que se puede explicar por fenómenos de desnitrificación, por reducción, realizado o bien por medio de bacterias o por sales ferrosas presentes en el agua. Igualmente pueden provenir del lavado de materias vegetales, entre ellas las de los terrenos turbosos. El agua que contiene amoníaco y que tiene este origen es potable, aunque frecuentemente tiene un sabor y un olor a cieno lo que la hace repugnante para ingerirla.

Las aguas subterráneas poco profundas, en general tienen siempre amoniaco. Ahora bien, si con el ión amonio se encuentran en el agua nitrógeno albuminoideo o iones nitrosos, fosfato o grandes cantidades de ión cloruro, es síntoma de que el agua ha sufrido una contaminación reciente de origen animal.

En general, la presencia de amoniaco libre o ión amonio se considera como prueba química de contaminación reciente y peligrosa.

En las aguas subterráneas, sobre todo en las de origen profundo, se puede encontrar a veces nitritos como consecuencia de que están en un medio reductor con valores comprendidos entre los óptimos para la conservación y estabilización de estos iones. Sin embargo, esto raramente ocurre, ya que este medio reductor no se da frecuentemente. Igualmente, cuando el agua que contiene nitratos está en contacto con metales fácilmente atacables, ya sea a pH alcalino o a pH ácido, se pueden presentar

los nitritos. Desde el punto de vista de la potabilidad, la presencia de nitritos impotabiliza el agua.

Los nitratos pueden estar presentes en las aguas, o bien por disolución de rocas que los contengan, lo que pocas veces ocurre, o bien por oxidación bacteriana de las materias orgánicas, principalmente de las eliminadas.

En las aguas subterráneas pueden llegar a tener contenidos de hasta 60 mg/l e incluso superiores. Desde el punto de vista de la potabilidad, los nitratos no son nocivos, comunicando al agua un sabor agradable, aunque por su posibilidad de reducirse a nitritos, las aguas que tienen un contenido excesivo de nitratos no se deben tomar.

3.4.4.7. Azufre y sus compuestos

El azufre, en formas diferentes, constituye uno de los más destacados factores mineralizantes de las aguas. Su forma más frecuente es oxidada, especialmente como sulfatos, y como tal es aportada en gran parte por los terrenos triásicos; pero también existen gran número de fuentes sulfuradas en las que se encuentra el azufre en forma de tiosulfatos, polisulfuros y a veces sulfitos. El origen de esta mineralización es más complejo, atribuyéndose a una reducción de aguas primitivamente selenitosas, cuando se trata de aguas sulfuradas cálcicas de pH ligeramente ácido o neutro y acompañadas de ácidos sulfhídricos y carbónico libres. En algunas aguas, la sulfuración se debe a sulfuros, pero entonces la mineralización suele ser muy baja, contienen una elevada proporción de sílice y el pH es muy elevado. En algunas ocasiones se encuentra el

azufre en forma coloidal, como consecuencia de la reducción de los sulfatos o de la oxidación de los sulfuros.

En este tipo de aguas es interesante conocer la relación existente entre el hidrógeno sulfurado molecular disuelto y los sulfuros, aparte del equilibrio entre los diferentes aniones azufrados posibles y siempre en relación con el equilibrio ácido-básico y potencial redox del medio.

3.4.4.8. Carbonato y bicarbonato

El carbono es el elemento que forma parte de todos los componentes orgánicos, lo que hace que tenga una gran importancia en los fenómenos que se desarrollan en el agua. Si a esto se une que el sistema ácido carbónico-bicarbonatos-carbonatos, es el que regula normalmente la acidez y la alcalinidad de las aguas no polucionadas, se llega a la conclusión de la gran importancia que los compuestos del carbono tienen en la química del agua.

El anhídrido carbónico es un gas que se encuentra fundamentalmente en la atmósfera. Es muy poco soluble en el agua, dependiendo dicha solubilidad de la presión parcial que el mismo ejerza, según la ley de Henry. Dada la solubilidad de este gas en el agua, ésta puede tomar una cierta cantidad del aire, pero también el suelo puede aportárselo en elevadas cantidades, que una vez combinado formará $CO_3 H_2$, que a su vez podrá disociarse posteriormente en dos fases, que llevan a $H CO_3^-$ y $CO_3^{2-}$. Se admite que todo el $CO_2$ disuelto se encuentra como $CO_3H_2$, y los valores respectivos de su constante de disociación son: $K_1 = 4,16 \times 10^{-7}$ y $K_2 = 4,84 \times 10^{-11}$, que indican que el ácido carbónico es relativamente débil y que a pH inferior a 4,5 se encuentra en su mayor parte sin disociar, produciéndose la segunda disociación a pH por encima de 8,2.

La relación existente entre $CO_2$ disuelto, bicarbonato, carbonato y pH puede ser influída por los cambios de temperatura, presión, flora y - otros muchos factores, lo que justifica que carbonatos y bicarbonatos se consideren entre los constituyentes menos estables de las aguas minerales.

3. 4. 4. 9. Silicio y sus compuestos

El silicio no existe libre en la naturaleza. Sin embargo se encuentra muy difundido formando compuestos, pudiendo decirse que salvo las calizas y dolomías, todas las rocas contienen silicio . Como óxido se encuentra en varias formas de cuarzo; en forma de feldespato, de asbesto, de mica, etc.

Entre todos los silicatos, los únicos solubles en el agua son los de sodio y potasio. La sílice es llevada a solución, después de haberse meteorizado los minerales que la contienen. Estas son disoluciones sólidas o mezclas de dos o más silicatos simples, siendo algunos de gran importancia, como por ejemplo la ortosa que se altera por el agua y el anhídrido carbónico, formándose carbonato potásico y caolín.

Desde hace tiempo se creía que la sílice se encontraba en el agua en estado coloidal. Hoy día se sabe que esta solubilidad está regida por las - leyes de la polimerización y despolimerización, encontrándose bajo formas de monomoléculas de ácido silícico $Si(OH)_4$ en forma de solución verdadera. Esta solubilidad es prácticamente independiente del pH. Por encima de pH 9, el ácido monosilícico se disocia y la solubilidad, por - tanto, aumenta.

Las cantidades que el agua puede contener en solución son inferiores a 120 mg/l, si sobrepasa esta cantidad, el exceso se encuentra en forma de moléculas condensadas o polímeros. Estos polímeros son los que caracterizan las soluciones coloidales. La solubilidad del ácido silícico en el agua no es afectada por la presencia de otros iones en solución. - Parece que sólo la presencia de ión aluminio es capaz de reducir su solubilidad.

Casi todas las aguas mineromedicinales contienen cantidades apreciables de silicio bajo forma de sílice libre coloidal o anión silícico. Los silicatos aparecen en las aguas como consecuencia de la lixiviación de las rocas, facilitada por la presencia de carbónico y pH ácido. Ciertas aguas de origen profundo pueden también contener cantidades considerables de sílice hidratada.

3.4.4.10. Boro

Este elemento no se encuentra libre en la naturaleza. Entre los compuestos más importantes están el bórax, el borato cálcico (colemanita), el - borato magnésico (boracita), etc.

El bórax tiene la propiedad de que se hidroliza en el agua, presentando sus disoluciones reacción alcalina.

El boro de las aguas, se encuentra en estado de anión bórico, pudiéndose separar por destilación al estado de borato de trimetilo que, despues, - se dosifica titrimétricamente.

3.4.4.11. Fenoles

Los fenoles son compuestos orgánicos en los que el grupo OH de los alcoholes se encuentra unido a un grupo bencénico. Además del fenol, también llamado hidroxibenceno y ácido fénico, se incluyen en este grupo - los cresoles y los difenoles.

Los fenoles no se encuentran naturalmente en las aguas, siendo siempre su presencia causada por una contaminación de tipo industrial o minera. Así se pueden encontrar en las aguas subterráneas como consecuencia de haber vertido en terrenos próximos aguas que lo contengan, ya que los - fenoles tienen entre otras la propiedad de resistir la oxidación, pasar a través de materiales filtrantes y ser poco absorbibles.

En general, las cantidades encontradas en las aguas son muy pequeñas, de tal suerte que, aunque los fenoles son venenosos, no presentan ningún peligro para la salud.

3.4.4.12. Cianuros

El ácido cianhídrico HCN, los cianuros $CN^-$ y los cianuros complejos - (ferrocianuros, tiocianatos, etc.) son un conjunto de compuestos que presentan una toxicidad muy fuerte. Esta toxicidad depende fundamentalmente del pH, concentración y temperatura.

Los cianuros alcalinos disueltos, por oxidación, se transforman en carbonatos alcalinos, lo cual hace que disminuyan extraordinariamente sus propiedades tóxicas. Se puede afirmar que los cianuros presentes en el agua tienen su origen, fundamentalmente, en procesos de contaminación

y que su presencia en las aguas está contemplada en todas las legislaciones, siendo los límites admitidos del orden de 0,01 mg/l como máximo.

3.4.4.13. Hidrocarburos, grasas y detergentes

La presencia de hidrocarburos y grasas en el agua, sin producir importantes efectos tóxicos, producen sin embargo molestias e inconvenientes ya que comunican a las aguas propiedades organolépticas indeseables, interfieren el tratamiento de depuración, atraviesan los filtros de arena y pueden llegar a producir en el hombre dermatosis. Por todo ello su presencia en el agua para bebida y usos domésticos no está admitida.

Su origen en el agua se debe o como consecuencia de una actividad humana o por causa accidental.

Los detergentes o "agentes tensoactivos" son un grupo de compuestos que tienen la propiedad de disminuir la tensión superficial de los líquidos en que se hallan disueltos. Los detergentes sintéticos del comercio están formados principalmente por dos constituyentes: por una parte el detergente propiamente dicho o agente tensoactivo, y por otra, una mezcla de sales sódicas que son realmente las causantes de los trastornos que la presencia de los mismos lleva aparejada, como es la aparición de espumas. En la formación de espumas y en su estabilidad influyen sobre todo:

- La presencia de proteínas más o menos degradables
- La presencia de partículas sólidas finamente divididas y de sales minerales disueltas.

- La temperatura y
- El pH

La solubilidad del oxigeno en agua que contenga detergente es menor que en un agua que no lo contenga.

Su acción sobre el organismo humano se centra en enfermedades de la - piel y del corazón en una acción depresiva, aunque no se conocen aún los efectos que una acción continuada podría producir. Estas acciones no se deben por hoy tener en cuenta por las débiles concentraciones a que se - encuentran en las aguas.

La legislación española no admite la presencia de detergentes en el agua de bebida y usos domésticos además de estar prohibido desde hace unos años el uso de detergentes que no sean biodegradables.

3.4.4.14. Gases

Son muy diversos los cuerpos gaseosos que pueden figurar disueltos o - simplemente incorporados en las aguas estudiadas, expresándose normalmente en mililitros o en miligramos referidos a condiciones normales (0º y 760 mm de Hg), por unidad de volumen.

Entre los gases más destacables figuran el hidrógeno, oxigeno, anhídrido carbónico, hidrógeno sulfurado, anhídrido sulfuroso, metano, etc. La extracción de los mismos exige prácticas de captado meticulosas y muy diferentes según se trate de gases de acompañamiento, disueltos o combinados.

En el caso de gases de acompañamiento se produce su liberación espontánea en el punto de emergencia del manantial y para recogerlos basta - disponer de una campana que a su vez los dirija al depósito o recipiente donde se vayan a almacenar. Más compleja es la operación cuando se - trata de gases disueltos, ya que, en tal caso, se requiere llevar el agua hasta su punto de ebullición bajo la menor presión posible, para facilitar así la liberación del gas y su ulterior recogida en la cuba de mercurio. En estas maniobras es fácil que se descompongan sales disociables, y así, por ejemplo, en las aguas bicarbonatadas habrá que considerar las fracciones correspondientes al $CO_2$ libre, disuelto y combinado o semicombinado. Este simple hecho evidencia que el análisis de las aguas exige una técnica propia de personas muy especializadas.

El conocimiento de los gases de las aguas mineromedicinales es de interés, ya que el hidrógeno indica el origen profundo de las aguas que lo - contienen; los géiseres y fumarolas contienen abundante hidrógeno; el - oxigeno es siempre de origen aéreo y, por tanto, es raro en las aguas mineromedicinales. El anhídrido carbónico, casi siempre de origen profundo, es frecuente en las aguas bicarbonatadas y es importante por intervenir en el equilibrio ácido carbónico-carbonatos, pero también figura en otros muchos tipos de aguas e incluso llega a caracterizar un grupo de aguas denominado "carbogaseosas". El hidrógeno sulfurado se encuentra en muchas aguas sulfuradas y más en las cálcicas de pH ácido o proximos a la neutralidad, ya que por encima de 7, 5 predominan los sulfhidratos - $(SH)^-$, su origen suele ser la hidrolisis de los sulfuros o los yacimientos de piritas con los que pueda contactar el agua. El metano se encuentra - en aguas que provienen de zonas ricas en hidrocarburos que liberen es-

pontáneamente este gas o de las fermentaciones de tipo anaerobio de depósitos orgánicos. Al nitrógeno se le concedió hace muchos años destacando interés por serle atribuídas virtudes terapéuticas que no se han confirmado. Algo semejante ha ocurrido con la pretendida acción terapéutica de los gases avalentes o raros que con frecuencia figuran, y a veces en cantidades elevadas, en las aguas minerales.

3. 4. 5. Coloides

La propiedad coloide no es una cualidad intrínseca inherente a la molécula de un cuerpo, sino un estado físico especial de la materia, dependiente de la dispersión del cuerpo de que se trate en el medio dispersante.

La sistemática de Ostwald establece que el tamaño de las partículas en el sistema coloidal está comprendido entre 0, 001 y 0, 1 micras; las menores de 0, 001 micras originan soluciones verdaderas, y las mayores de 0, 1 micras, suspensiones.

Las partículas coloidales se reparten uniformemente en el medio de dispersión, pero no son visibles por ser un tamaño inferior a la longitud de onda de la luz visible (0, 4 a 0, 7 micras). Las dispersiones coloidales son aparentemente homogéneas y estables, sin tendencia a sedimentar, pero a diferencia de las verdaderas difractan la luz y dan opalescencia de intensidad variable según la concentración, tamaño de la partícula y naturaleza de la misma.

A las pequeñas partículas coloidales, NAEGELI las denominó "micelas", estas micelas poseen una carga eléctrica variable con la naturaleza del

coloide. Dado que cada coloide tiene carga de un determinado signo, forzósamente tienen que repelerse, y esto precisamente da estabilidad al sistema. Pero si se incorpora otro coloide de carga contraria o un electrolito capaz de modificar estas fuerzas de repulsión, las micelas se aglutinan, floculan o coagulan. En general un coloide flocula cuando las cargas de sus partículas descienden por debajo de un cierto valor llamado "potencial crítico".

Por su comportamiento con el agua, los coloides se han dividido en hidrófobos e hidrófilos. A los primeros pertenecen las soluciones coloidales metálicas próximas a las suspensiones en sus propiedades. La albúmina, lipoides, fermentos, etc., constituyen el segundo grupo y se acercan más a las soluciones verdaderas. En las aguas mineromedicinales predominan los coloides metálicos hidrófobos, si bien en las que contienen materia orgánica pueden encontrarse coloides hidrófilos. La acción de los coloides de las aguas mineromedicinales, es fundamentalmente catalítica y debido a su gran superficie de contacto, carga eléctrica, etc., pueden intervenir en múltiples reacciones fisicoquímicas del organismo, presión osmótica, protección de soluciones, etc.

3.4.6. Normativa española

Los valores convenientes y tolerables, referentes a los componentes químicos del agua natural, reflejados en el Código Alimentario Español -- (cap. XXVII - Sección 1ª.) son los siguientes:

A) Caracteres químicos convenientes:

a) pH: De siete a ocho y medio

b) Residuo seco a 110 grados centígrados: Hasta 750 miligramos por litro de agua evaporada.

c) Cloruros (en $Cl'$): Hasta 250 miligramos por litro de agua.

d) Sulfatos (en $SO_4''$): Hasta 200 miligramos por litro de agua.

e) Nitratos (en $NO_3''$): Hasta 30 miligramos por litro de agua.

f) Calcio (en $Ca''$): Hasta 100 miligramos por litro de agua.

g) Magnesio (en $Mg''$): Hasta 50 miligramos por litro de agua.

h) Hierro más Manganeso (en Fe y Mn): Hasta dos décimas de miligramo por litro de agua.

i) Oxigeno absorbido del permanganato (en $O_2$): Hasta tres miligramos por litro de agua.

B) Caracteres químicos tolerables:

Como límite máximo se admiten los siguientes:

a) pH: De seis enteros y cinco décimas a nueve enteros y dos décimas.

b) Residuo seco a 110 grados centígrados: Hasta 1.500 miligramos por litro de agua evaporada.

c) Cloruros(en $Cl'$): Hasta 350 miligramos por litro de agua.

d) Sulfatos (en $SO_4''$): Hasta 400 miligramos por litro de agua.

e) Nitratos (en $NO_3'$): Hasta 30 miligramos por litro de agua.

f) Calcio (en $Ca''$): Hasta 200 miligramos por litro de agua.

g) Magnesio (en $Mg''$): Hasta 100 miligramos por litro de agua.

h) Hierro más Manganeso (en Fe y Mn): Hasta tres décimas de miligramo por litro de agua.

i) Oxigeno absorbido del permanganato (en $O_2$): Hasta tres miligramos por litro de agua.

j) Aluminio (en Al): Exclusivamente en aguas tratadas, índice no - superior al inicial.

k) Cobre (en Cu): Hasta 1, 5 miligramos por litro de agua.

l) Cinc (en Zn): Hasta un miligramo y cinco décimas de miligramo por litro de agua.

m) Plomo (en Pb): Hasta una décima de miligramo por litro de agua.

n) Selenio (en Se): Hasta cinco centésimas de miligramo por litro de agua.

o) Arsénico (en As): Hasta dos décimas de miligramo por litro de agua.

p) Cromo (en Cr): Hasta cinco centésimas de miligramo por litro de agua.

q) Flúor (en F): Hasta un miligramo y cinco décimas de miligramo por litro de agua.

r) Cianuros (en CN): Hasta una centésima de miligramo por litro de agua.

s) Fenoles: Hasta una milésima de miligramo por litro de agua.

Las características químicas que se recogen para el agua potable de manantial en la legislación vigente, no deberán exceder de los límites máxi

mos que se señalan:

| | mg. por litro |
|---|---|
| Calcio (en Ca) | 100 |
| Magnesio (en Mg) | 50 |
| Hierro más manganeso (en Fe y Mn) | 0,2 |
| Cobre (en Cu) | 1,5 |
| Zinc (en Zn) | 1,5 |
| Plomo (en Pb) | 0,1 |
| Selenio (en Se) | 0,05 |
| Arsénico (en As) | 0,2 |
| Flúor (en F) | 1 |
| Nitratos (en $NO_3$) | 30 |
| Cloruros (Cl) | 250 |
| Sulfatos (en $SO_4$) | 200 |
| Fenoles (en $C_6 H_5 OH$) | 0,001 |
| Cianuro (en CN) | 0,01 |
| Cromo (en Cr) | 0,05 |
| Materia orgánica (en $O_2$) | 3 |
| Mercurio total (Hg) | 0,001 |
| Cadmio (en Cd) | 0,01 |
| Residuo seco máximo a 110ºC por litro de agua evaporada | 750 |

Además de los límites anteriores, no deben contener nitritos, amoníaco, aminas, fosfatos, sulfuros, hidrocarburos, cloro libre, detergentes ni otros productos o sustancias contaminantes.

Por último cabe añadir que las aguas potables de manantial para mantener tal condición, no podrán sufrir otros tratamientos que la decantación, filtración, gaseado con $CO_2$ y radiación ultravioleta y/o cualquier otro, que la Dirección General de Sanidad autorice, teniendo en cuenta que el anhídrido carbónico utilizado para el gaseado de aguas potables de manantial debe reunir las siguientes condiciones:

- Ser técnicamente puro
- Poseer olor y sabor característicos
- No contener más del uno por mil, en volumen de aire
- Estar exento de productos empireumáticos, ácido nitroso, ácido sulfúrico, anhídrido sulfuroso u otras impurezas.
- No contener óxido de carbono en proporción superior al 2 por mil - en volumen.

## 3.5. Características radiactivas. Normativa española

De gran interés es, sobre todo en las aguas mineromedicinales, la radio emanación o radón y también el torón y actinon, causantes en gran parte de la radiactividad de las mismas.

Puede afirmarse de modo general que ningún agua o gas mineral está totalmente desprovisto de radiactividad, por lo que la denominación de radiactiva para un agua, de acuerdo con CAZAUX, no es del todo justificada. De este hecho nace la necesidad de establecer unos mínimos por encima de los cuales se pueda considerar radiactiva un agua que realmente pueda actuar como tal. En el punto 4.3.8., dedicado a las aguas radiactivas, se exponen más ampliamente las características de las mismas. En la legislación española se recogen como Valores límites los siguientes:

A) Código Alimentario Español (Cap. XXVII. Secc. 1$^{a.}$):
Se establece como límite máximo la cantidad de emisores de radiación equivalente a $10^{-4}$ microcurios por litro, para el agua natural.

B) Para el agua potable de manantial, la radiactividad por litro, no sobrepasará las siguientes tasas:

Alfa : tres picocurios
Beta : treinta picocurios

(Decreto 3069/1972 sobre aguas de bebida envasadas).

## 3.6. Materia orgánica presente en las aguas

Las aguas naturales, además de las sustancias minerales que contienen disueltas, llevan en suspensión o en disolución sustancias orgánicas en considerable proporción, bien sea organizada (microorganismos) o en forma de ácidos butírico, propiónico, crénico, apocrénico, etc. por lo que respecta a la materia organizada, se pueden distinguir entre flora y fauna saprofítica, ambas dependientes de la mineralización, gases, temperatura y demás propiedades características de cada agua.

La flora está constituída esencialmente por algas cianofíceas y algobacteriáceas.

Entre las algas cianofíceas destacan los géneros Mastigocladus, Phormidium y Oscillatoria. Los dos primeros aparecen más frecuentemente en aguas de alta temperatura, en tanto que el último es más propio de aguas frías poco profundas. En todo caso es de considerar que en su origen las aguas termales están desprovistas de organismos vegetales que, sin duda, se desarrollan después de su emergencia.

Las algobacterias más importantes de las aguas mineromedicinales son:

1. Sulfobacterias. - Dentro de esta microflora no patógena de las aguas sulfuradas se han descrito más de 80 especies diferentes, pudiéndose agrupar de la siguiente manera:

   a) Sulfobacterias filamentosas. - Son las más importantes, llegando a formar verdaderas capas gelatinosas de las que salen los fila-

mentos reunidos en haces. Los tres géneros principales son: Beggiatoa, Thiothrix y Thioploca.

b) Sulfobacterias no filamentosas. - En su mayoría son de forma espirilar, tales como: Spirillum, Thiospirillum, Microspira, Bacillus thiogenus, etc.

La función principal de esta flora suele ser la oxidación del hidrógeno sulfurado para liberar azufre, que fijan en su protoplasma, - obteniendo la energía precisa para sus necesidades autotróficas.

Longchamp denominó al conjunto de sulfobacterias "baregina" por haberse aislado en cantidades considerables en las aguas de Barèges (Altos Pirineos).

2. Ferrobacterias. - Esta flora precisa de las sales de hierro para cubrir sus exigencias vitales, fijando el metal en su propio protoplasma. Para su estudio suelen agruparse en:

a) Ferrobacterias filamentosas o clamidobacterias. - Constituyen el grupo más importante, figurando en el mismo los géneros: Sphaerotilus o Cladothrix, Clonothrix, Leptothrix y Crenothrix.

b) Otras ferrobacterias, tales como las pertenecientes a los géneros: Siderocapsa, Ferribacterium, Bacillus ferrugineus, etc.

Toda esta flora puede formar verdaderos acúmulos en depósitos, conducciones, etc., de color ocráceo o rojizo. Además su presencia en

las aguas puede producir la precipitación de hidróxido de hierro en cuanto se pierda parte del carbónico libre. Su acción es tan importante que Giard denominó a esta flora: "fleau des eaux"; Zopf: "Wasser-calamität"; Des Vries: "die Pest des Wasserleitungen", etc., queriendo expresar con ello su poder desnaturalizador de las aguas al precipitar o alterar el normal equilibrio del hierro en las mismas.

3. Manganobacterias. - Esta flora precisa del manganeso para su normal desarrollo, figurando entre sus géneros más destacables: Clonothrix, Leptothrix y Gallionella.

4. Flora termófila. - Aparece en las aguas de temperatura superior a 40º C, a la que no pueden vivir las bacterias ordinarias. Entre ellas figuran: Bacillus sporogenus, Schizomicetus, Coccaceae, etc. El origen de todas ellas es el propio terreno por donde atraviesan las aguas, desconociéndose su verdadero significado, salvo su total inocuidad para la salud.

5. Vibriones hídricos. - Según Puntoni, son muy frecuentes en las aguas cloruradas. Morfológicamente son muy semejantes a los V. coléricos, lo que justifica el que a veces se hayan confundido, pero se diferencian en su absoluta inocuidad.

La fauna de las aguas mineromedicinales suele ser escasa y, a diferencia de la flora, no modifican la composición de las aguas. Es fácil encontrar ciertos protozoarios, en particular, flagelados, rizópodos e infusorios; así como metazoarios, tales como rotíferos y crustáceos.

Todos estos elementos organizados suelen dividirse en dos grupos, según sea su comportamiento al ser tamizados por mallas de 0,60 mm. y 0,15 mm. Son macroorganismos los que, como ciertos anélidos, moluscos, larvas, etc., quedan retenidos en aquélla, y microorganismos los que, como ciertos protozoarios, rotíferos, nemátodos, etc., quedan retenidos en la última.

El contenido organizado de las aguas debe ser cuidadosamente estudiado para descubrir si junto a todos estos elementos inocuos pueden existir otros capaces de alterar la salud. La primera condición que debe reunir un agua mineromineral es que pueda ser ingerida sin detrimento para el organismo, y esto implica la falta de contaminación por gérmenes patógenos, huevos de vermes, etc. Como en el caso de las aguas de consumo ordinario, debe determinarse el número total de bacterias, en particular de colibacilos y, a ser posible, de enterococos y perfrigens e incluso Salmonellas y Shigellas.

3.6.1. Normativa española

En primer lugar en el Código Alimentario Español (cap. XXVII, Secc. 1ª.) se fijan para el agua natural los carácteres microbiológico convenientes y tolerables de la siguiente forma:

1º) Caracteres microbiológicos convenientes.

a) Recuento total de bacterias aerobias, en agar nutritivo y placas incubadas a 37 grados durante veinticuatro horas, máximo de 50 a 65 colonias por mililitro de agua.

b) Presencia de bacterias fecales, ausencia de coliformes, estreptococos y clostridios sulfito reductores en 100 mililitros de agua sembrada en medios especiales para la prueba presuntiva.

c) Ausencia total de gérmenes potencialmente patógenos y del "Escherichia coli", o de los bacteriófagos anti-"E. coli" y anti-"Shigella".

2º) Carácteres microbiológicos tolerables.

Como límites máximos se admiten los siguientes:

a) Recuento total de bacterias aerobias, en placas de agar nutritivo, incubadas a 37 grados centígrados durante veinticuatro horas, máximo 100 colonias por mililitro de agua.

b) Presencia de coliformes, estreptococos fecales y clostridios sulfito reductores, máximo uno a dos de cualquiera de estos gérmenes en las siembras efectuadas con un volumen mínimo de 100 mililitros del agua problema.

c) Ausencia total de gérmenes potencialmente patógenos y del "Escherichia coli", o de los bacteriófagos anti- "E. coli" y anti-"Shigella".

En cuanto a las aguas potables de manantial, los carácteres microbiológicos exigibles se recogen en el artículo tres del Decreto 3069/1972 por el que se regulan las aguas de bebida envasadas, como a continuación se indica:

1. - No contener más de diez colonias de bacterias aerobias en un mililitro de agua sembrado en placa de agar nutritivo, incubado a treinta y siete grados centigrados durante veinticuatro horas.

2. - Ausencia en cien mililitros de agua - sembrada en medios especiales para las pruebas presuntivas - de coliformes, coli y estreptococos fecales y demás gérmenes indicadores de contaminación de origen intestinal, clostridios sulfito-reductores, microorganismos patógenos y parásitos, en cualquiera de sus formas.

Las aguas mineromedicinales en cuanto a especificaciones microbiológicas están regidas por el Decreto 607/1975 de 13 de marzo que fija los - siguientes valores:

| | | |
|---|---|---|
| 1. | Parásitos y microorganismos patógenos ..... | Ausencia total |
| 2. | Recuento total de mohos ..... | Ausencia en 100 ml. |
| 3. | Recuento de coliformes ..... | Ausencia en 100 ml. |
| 4. | "Escherichia coli" ..... | Ausencia en 100 ml. |
| 5. | Recuento de estreptococos (Estreptococo D de Lancefield) ..... | Ausencia en 100 ml. |
| 6. | Recuento de clostridium sulfito reductores .. | Ausencia en 100 ml. |
| 7. | Pseudomona aeruginosa ..... | Ausencia en 100 ml. |

En el mismo Decreto se obliga a todas las Empresas que comercialicen aguas mineromedicinales a estudiar la dinámica y distribución de la flora autotrófica de los manantiales en el punto de emergencia, durante un

año completo, para determinar en dicho período de tiempo las variaciones estacionales y climatológicas o de otro tipo que puedan afectarlas. Teniendo en cuenta que la multiplicación de la flora autotrófica es un hecho normal, los controles que se hayan de realizar en muestras envasadas no se referirán a la cantidad de gérmenes presentes en el momento del análisis sino a la calidad de la flora encontrada. Las investigaciones que se practiquen a tal fin se propondrán la comprobación de que sólo está presente la flora que se corresponde de manera específica con el tipo de mineralización del agua estudiada y que ésta carece, por consiguiente, de cualquier otra, cuya presencia pueda deberse a contaminación procedente de los envases o de las operaciones de llenado.

## 4. CLASIFICACION DE LAS AGUAS

Son muy numerosas las clasificaciones que se hacen con las aguas, destinadas al consumo, pues son muy diversos los puntos de vista considerados por los diferentes autores u organismos para su realización. De este modo se encuentran clasificaciones de tipo geológico; clasificaciones que atienden a las propiedades físicas; clasificaciones según la composición química; clasificaciones de acuerdo con sus propiedades terapeúticas (aguas minero medicinales); etc.

## 4.1. Legislación española

De una manera general el Código Alimentario Español en su capítulo - XXVII sección 1ª, clasifica las aguas de consumo atendiendo a las condiciones físicas y químicas, caracteres microbiológicos y radiactividad, distinguiendo las siguientes clases de agua:

a) Potable: Será aquella cuyas condiciones físicas y químicas y caracteres microbiológicos no sobrepasan ninguno de los límites establecidos como máximos o tolerables.

b) Sanitariamente tolerable: Será aquella que analiticamente pueda ser incluida en uno de los dos grupos siguientes:

   1) Aquella en la que algunos de sus caracteres físicos y químicos sobrepasen los límites máximos o tolerables, "siempre que no sean productos tóxicos o radiactivos ni los que den agresividad, ni tampoco los que indiquen una contaminación fecal posible".

   2) Aquella que, siendo física y quimicamente potable, "contiene coliformes, o estreptococos fecales, o clostridios sulfitorreductores en las siembras efectuadas con un volumen de 10 mililitros del agua considerada", pero en ausencia debidamente comprobada de "Escherichia coli".

c) No potable. Será aquella cuyas condiciones físicas y químicas y/o sus caracteres microbiológicos o de radiactividad impiden su inclusión en alguna de las clases anteriores. Este agua, una vez sometida a las oportunas maniobras de corrección físico-química y/o depuración bacteriológica, podrá ser calificada como potable o sanitariamente tolerable, según los resultados obtenidos.

En la sección 2ª, del citado Código Alimentario Español, referida a las aguas minerales y de mesa definidas anteriormente, se clasifican éstas, atendiendo a su mineralización, termalidad, tonicidad y composición, de la siguiente manera:

1) Mineralización: Según el residuo seco por litro de agua sometido a la temperatura de 110 grados centígrados, se distinguen:

   a) Oligometálicas: Las que presentan 100 milígramos de residuo.

   b) De mineralización muy débil: Las que presenten más de 100, hasta 250 milígramos de residuo.

   c) De mineralización débil: Las que presenten más de 250 hasta 500 milígramos de residuo.

   d) De mineralización media: Las que presenten más de 500 hasta 1.500 milígramos de residuo.

   e) De mineralización fuerte: Las que presenten más de 1.500 miligramos de residuo, sin alcanzar la concentración del agua marina.

f) De mineralización marina e hipermarina: Las de concentración semejante o superior al agua del mar.

2) Termalidad: Según la temperatura que presenten las aguas al surgir se clasifican en:

a) Frias: Cuando no exceda de 20 grados centígrados.

b) Hipotermales: Para más de 20, hasta 30 grados centígrados.

c) Mesotermales: Para más de 30, hasta 50 grados centígrados.

d) Hipertermales: Cuando excede de 50 grados centígrados.

3) Tonicidad: Según la presión osmótica del agua a 37 grados centígrados, se distinguen:

a) Hipotónicas: Si es inferior a 6,5 atmósferas.

b) Isotónicas: Si es igual a 6,5 atmósferas.

c) Hipertónicas: Si excede de 6,5 atmósferas.

4) Composición: Atendiendo a los componentes del agua se distinguen:

a) Acidulada: Más de 250 milígramos de $CO_2$ libre por litro de agua.

b) Alcalina: Predominio de iones sodio y bicarbonato sobre el total de iones disueltos.

c) Amarga: Predominio de los iones sulfato, sodio y magnesio y con sabor perceptible.

d) Arsenical: Más de dos décimas de milígramo de arsénico inorgánico por litro de agua.

e) Estróncica: Más de 10 milígramos de estroncio por litro de agua.

f) Ferruginosa: Más de cinco milígramos de hierro por litro de agua.

g) Litínica: Más de un milígramo de litio por litro de agua.

h) Borotada: Más de cuatro milígramos de ácido metabórico por litro de agua.

i) Bromurada: Más de cuatro milígramos de bromo por litro de agua.

j) Fluorada: Más de dos milígramos de fluor por litro de agua.

k) Yodurada: Más de un milígramo de yodo por litro de agua.

l) Sulfurosa: Presencia de iones sulfuro, sulfhídrico, tiosulfato o de hidrógeno sulfurado libre.

ll) Radiactiva: Con radiactividad superior a cinco unidades Mache por litro de agua.

En la vigente Ley de Minas de 21 de Julio de 1973, se clasifican las - aguas minerales en:

a) Mineromedicinales: ya definidas anteriormente.

b) Mineroindustriales: que son aquellas que permitan el aprovechamiento racional de las sustancias que contengan.

Las aguas termales, que en esta ley se definen como "aquellas cuya temperatura de surgencia sea superior en cuatro grados centígrados a la media anual del lugar donde alumbren, se considerarán como minerales a - todos los efectos cuando sean destinadas a usos terapeúticos o industriales."

En el artículo dieciocho del Decreto 3069/1972 de 26 de Octubre por el que se regulan las aguas de bebida envasadas, se hace una clasificación de las mismas en los tres siguientes tipos:

1. Aguas mineromedicinales.
2. Aguas potables de manantial.
3. Aguas preparadas.

definiendo estas últimas como aquellas distintas de las dos primeras, - que han sido sometidas a los tratamientos necesarios para garantizar - que reunan las caracterísitcas establecidas en el artículo 3 del Decreto 3069/1972 de 26 de Octubre ya reflejado en el apartado anterior (características organolépticas, físicas, químicas y microbiológicas).

## 4.2. Otras clasificaciones

Se puede admitir que la mayoria de las clasificaciones propuestas pertenecen a alguno de los siguientes grupos.

### 4.2.1. Clasificaciones de tipo geológico

Se basan en las características del suelo en que brotan los manantiales, buscando sin duda el origen de la mineralización de las aguas. El valor práctico de estas clasificaciones es escaso y en la actualidad se suele prescindir de ellas.

En España, en el siglo pasado se llegaron a establecer regiones hidrológicas, tratando de relacionar los manantiales y las características de la zona en que brotan. Estas regiones fueron las siguientes:

1ª. Región: PIRENAICA o del NORDESTE - Sus límites naturales son los Pirineos, las cuenca del Ebro y el mar Mediterráneo, con una extensión de 67.500 $Km^2$. En el N. de la misma hay una banda de terrenos arcaicos y primarios que se extiende desde Guipúzcoa al cabo Creus, bordeada por terrenos secundarios (cretáceos) de gran desarrollo en Guipúzcoa y N. de Huesca y Lérida; pero en su mayor parte predominan los terrenos terciarios, apareciendo los cuaternarios en la misma cuenca del Ebro y la costa catalana.

En esta región aparecen como manantiales destacados de aguas sulfuradas: Azpeitia-Guipúzcoa, Betela-Navarra, Caldas de Bohí-Lérida, La Puda-Barcelona, Zuazo-Alava, etc. De aguas cloruradas: Caldas de Montbuy-Barcelona, Cestona-Guipúzcoa, Elgorriaga-Navarra, etc. De aguas bicarbonadas: Belascoain-Navarra, Caldas de Malavella-Gerona, Sobrón-Alava, etc. De aguas sulfatadas: Rubinat Gorgot y Rubinat Llorach en Léri

da. Oligometálicas: Cardó-Tarragona, Panticosa-Huesca, etc.

2ª Región: CANTABRICA o del NORTE - Está constituida por la banda de terreno existente entre el Cantábrico y la meseta central, limitando al E. con Guipúzcoa y al O. con Galicia. Predominan en ella los terrenos carboníferos paleozoicos y mesozoicos, si bien sean frecuentes en ella los contactos anormales y las superposiciones.

Sus principales manantiales son: Sulfurados, tales como: Alceda-Ontaneda-Santander, Liérganes-Santander, Prelo-Asturias, etc. Clorurados: Caldas de Besaya-Santander, Puente-Viesgo-Santander, etc. Bicarbonatados: Borines-Asturias, Solares-Santander, etc. Oligominerales: Caldas de Oviedo, Urberuaga de Ubilla-Vizcaya, etc.

3ª Región: GALAICA o del NOROESTE - Corresponde exactamente a la región galaica con sus mismos límites. Su constitución es primordialmente arcaica y primaria, y asi no es sorprendente que sus principales manantiales sean en su mayoria de aguas sulfuradas y bicarbonatadas, tales como: Cabreirós-Orense, Caldas de Cuntís, Caldas de Reyes y Caldelas de Tuy en Pontevedra, Carballino-Orense, Carballo-Coruña, Guitriz-Lugo, La Toja-Pontevedra, Mondariz-Pontevedra, etc.

4ª Región: CENTRAL DEL NORTE - Comprende la submeseta norte situada entre la cordillera Cantábrica y la Carpetovetónica, el Ebro y la sierra de Gredos. Su extensión es de unos 90.000 $Km^2$, estando formada por terrenos terciarios y cuaternarios, sobre un substrato arcaico-primario.

Su riqueza en manantiales no es destacable, pero figuran entre los mismos algunos importantes. Tales son: Almeida-Zamora, Arnedillo-Logroño, Ledesma-Salamanca, Corconte-Burgos, Retortillo-Salamanca, - etc.

5ª Region: CENTRAL DEL SUR - Comprende la zona sur de la meseta central comprendida entre la cordillera carpetovetónica y Sierra Morena las fuentes del Tajo y Portugal. Su extensión es de unos 100.000 $Km^2$. - Sus terrenos geológicos son principalmente arcaicos y primarios en la - mitad occidental, y en el resto, terciarios y de aluvión, con granítico-gnéisico en la Sierra.

Sus manantiales más destacados son: Alange-Badajoz, Carabaña-Madrid, Loeches-Madrid, Montemayor-Cáceres y, entre otros los constituyentes del Campo de Calatrava (volcánicos).

6ª Region: ORIENTAL - Situada al sur de la Pirenaica se extiende hasta la Sierra de Chinchilla, abarcando desde el Moncayo y Sierra de Altamira hasta el Mediterráneo, con una extensión de unos 66.000 $Km^2$. Predominan en ella los terrenos secundarios con una franja cuaternaria costera.

Sus manantiales son principalmente de aguas bicarbonatadas y cloruradas, figurando entre ellos: Alhama de Aragón, Jaraba y Paracuellos de Jiloca en Zaragoza; Solán de Cabras y Valdeganga en Cuenca; Villavieja de Nules en Castellón; Cofrentes en Valencia, etc.

7ª Region: SUDESTE - Limita al N. con la Oriental, extendiéndose hasta la desembocadura del Adra en el Mediterráneo. Está constituida por terre

nos secundarios en su parte N. y O. y terciarios y cuaternarios en el resto.

Sus principales manantiales son de aguas cloruradas y sulfuradas, pudiéndose citar entre otros: Archena y Fortuna, en Murcia; Novelda, - en Alicante, etc.

3ª Región: BETICA o MERIDIONAL - Comprende toda Andalucia, excepto Almeria, que pertenece a la 7ª región. Los terrenos son predominantemente cuaternarios y terciarios, si bien el Sistema Penibético sean los secundarios.

Entre sus principales manantiales figuran, entre otros, los de aguas bicarbonatadas, tales como Lanjarón-Granada; Marmolejo-Jaén, etc.; sulfuradas; Zújar-Granada; Carratraca-Málaga; sulfatadas mixtas, como - Alhama de Granada, etc.

9ª Región: ISLAS CANARIAS - De carácter volcánico y de unos 7.000 - $Km^2$ de extensión, no posee mucha riqueza hidromineral, pero podemos citar las acídulo-carbónicas de Firgas, Angostara y Agua Agria en Tenerife.

Dentro de la clasificación de tipo geológico se puede considerar, como - se vio anteriormente, la clasificación de las aguas, atendiendo a su origen en meteóricas y magmáticas, que a su vez se pueden subdividir en superficiales y profundas las primeras, y volcánicas y magmáticas propiamente dichas las segundas. Las características de los dos grandes grupos de aguas, de infiltración y primitivas se resumen a continuación:

1. Aguas de infiltración:

   - Brotan de fallas en cualquier terreno sin relacion con filones metálicos o rocas eruptivas.
   - Caudal variable con lluvias y estaciones.
   - La mineralización predominante es térrea y su concentración está en razón inversa del caudal.
   - La temperatura rara vez pasa de 30º y varia en las estaciones.
   - No contiene los elementos característicos de las emanaciones - metálicas o metaloideas de las profundidades (boro, fósforo, arsénico, bromo, flúor, cobre, etc.), sino en presencia de oxígeno.

2. Aguas primitivas:

   - Brotan de fallas en relación con filones metálicos o eruptivos.
   - La temperatura suele ser elevada.
   - Caudal rítmico, por periodos, pero constante o con muy escasas variaciones en las 24 horas.
   - Composición y temperatura muy constantes.
   - Se encuentran en estado libre los elementos propios de emanaciones y frecuentemente son radiactivas.
   - Las sales de cal y magnesio, asi como los nitratos, no existen o son muy raros.

### 4.2.2. Clasificaciones basadas en propiedades físicas

De las clasificaciones basadas en propiedades físicas de las aguas, son destacables las que consideran la temperatura de las mismas. Es oportuno destacar en este momento que con frecuencia se utilizan indistintamente los términos "termal" y "mineral", asi como que para establecer la termalidad de las aguas resulta indispensable, según el Prof. Schoeller, considerar la temperatura media anual del aire (Tma) o la temperatura del suelo (Ts) en que brota el manantial. Con este criterio el citado profesor establece la siguiente clasificación de las aguas:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hipertermales: | $T > Tma + 4º C$ | o | $T > Ts + 2º C$ |
| Ortotermales: | $T = Tma + 4º C$ | o | $T = Ts + 2º C$ |
| Hiportermales: | $T < Tma$ | o | $T < Ts - 2º C$ |

Una clasificación de este mismo grupo, sencilla y práctica, es la que se establece atendiendo a la temperatura del cuerpo humano. Según ella, son mesotermales las de temperatura entre 35 y 37º C; por encima son hipertermales y por debajo hipotermales.

Muy frecuentemente se clasifican las aguas de esta manera:

Aguas frias = inferior a 20º C
" hipotermales = entre 20 y 30º C
" mesotermales = entre 30 y 40º C
" hipertermales = más de 40º C

También son interesantes las clasificaciones basadas en los valores de concentraciones osmóticas de las aguas en relación con los fluidos orgánicos, estableciéndose la siguiente agrupación:

Aguas hipotónicas ($\Delta$ inferior a -0,55º). Ej.: Jaraba, Alzola, Solan de Cabras.

Aguas isotónicas ($\Delta$ entre -0,55º y - 0,58º). Ej.: Arnedillo, Fontibre.

Aguas hipertónicas ($\Delta$ superior a -0,58º). Ej.: Elgorriaga, Carabaña, Fita.

4.2.3. Clasificaciones atendiendo al residuo seco a 180º C

Atendiendo al residuo seco a 180ºC, las aguas mineromedicinales se han dividido en:

- Aguas oligominerales, con residuo inferior a 0,2 g. por litro.
- Aguas mediominerales, con residuo entre 0,2 y 1 g. por litro.
- Aguas minerales, con residuo superior a 1 g. por litro.

4.2.4. Clasificaciones basadas en su acción terapeútica

La acción terapeútica de las aguas mineromedicinales se ha utilizado igualmente para su clasificación, y asi PATISIER las dividió en hiperestenizantes e hipostenizantes, según fueran útiles en procesos atónicos o tórpidos y subagudos o eréticos, respectivamente.

CHENU las agrupó en laxantes (salinas suaves), purgantes (salinas fuertes y sulfatadas), tónicas (ferruginosas y acídulas), excitantes (cloruradoyoduradas fuertes, ferruginosas fuertes y sulfuradas termales) y atemperantes (acídulas frías y alcalínas).

BLUM, en 1923 admitia una clasificación en que se agrupaban las aguas en: estimulantes, sedantes, alcalinizantes, colagogas, diuréticas, etc., y GUIDI en: diuréticas (oligometálicas), laxantes y purgantes (de fuerte mineralización y sulfatadas), antiflogísticas (yoduradas y cloruradoyuduradas, sulfurosas y alcalinas) y reconstituyentes (arsenicales y ferruginosas).

SAN ROMAN, admitia una clasifición mixta, en que se consideraba la composición química junto a la acción terapeútica, tal como sigue:

| | | |
|---|---|---|
| Aguas sulfurosas | Sódicas<br>Cálcicas | Antirreumáticas<br>Antialérgicas<br>Desintoxicantes<br>Antiflogísticas |
| Aguas cloruradas | Sulfocloruradas<br>Yodadas<br>Sódicas | Metabólicas<br>Anticatarrales<br>Antinflamatorias |
| Aguas sulfatadas | Sódicas<br>Magnésicas | Colagogas<br>Purgantes |
| A. bicarbonatadas | Carbogaseosas<br>Sódicas | Antidispépticas<br>Antiácidas<br>Anticongestivas |
| Aguas cálcicas | Bicarbonatadas<br>Sulfatadas | Antialérgicas<br>Sedantes<br>Antinflamatorias |
| Aguas ferruginosas | | Antianémicas<br>Reconstituyentes |
| Aguas oligometálicas | Calientes<br>Frías | Estimulantes del catabolismo<br>Diuréticas |
| Aguas radiactivas | Nitrogenadas<br>No nitrogenadas | Equilibradoras<br>Sedantes<br>Anticatarrales |

4.2.5. Clasificaciones basadas en el contenido aniónico y catiónico

Las clasificaciones actualmente más difundidas son las basadas en el contenido aniónico y catiónico predominantes.

El Prof. CUVELIER, Director del Instituto de Hidrologia de Clermont -Ferrand, admite la siguiente clasificación:

- I. - Débilmente mineralizadas
  - Hipertermales
  - Mesotermales
  - Frías
- II. - Sulfatadas
  - Cálcicas
    - Frías
    - Calientes
  - Mixtas
    - Sulfatadocluradas
    - Sulfatadobicarbonatadas
  - Sódicas y magnésicas
- III. - Sulfuradas
  - de origen profundo
    - Sódicas
    - Sodicocalcicas y cálcicas
    - Sulfuradocloruradas
    - Sulfuradoarsenicales
  - de origen superficial o accidentales
- IV. - Bicarbonatadas
  - Sódicas
  - Sodicocálcica y cálcicas
  - Bicarbonatadocloruradas

En Italia una clasificación muy difundida es la obtenida de combinar distintas características. Esta es la siguientes (MESSINI):

- Aguas hipominerales
  - Oligominerales (R. a 180º inferior a 0,2 $^0/_{00}$)
    - Frías o acratópegas (menos de 20º C)
    - Termales o acratotermas (más de 20º C)
  - Mediominerales (R. a 180º de 0,2 a 1 g. $^0/_{00}$)
    - Frías o acratópegas termales o acratotermas

- Aguas minerales propiamente dichas
  - Cloruradas
    - Sódicas
    - Sulfatadas
    - Bicarbonatadas
    - Sulfatadas alcalinas
    - Arsenicales ferruginosas
  - Cloruradosódicas yodadas y cloruradosódicas bromoyódicas
  - Sulfúreas
    - Sódicas
    - Bicarbonatadas
    - Cloruradas
    - Sulfatadas
    - Cloruradobromoyódicas
  - Arsenicales ferruginosas
  - Bicarbonatadas
    - Sódicas y cálcicas
    - Sulfatadas
    - Ferruginosas
    - Cloruradas
    - Cloruradobromoyódicas
  - Sulfatadas
    - Sódicas cálcicas y magnésicas
    - Bicarbonatadas
    - Cloruradas
    - Arsenicales

Aguas radiactivas (más de 50 u. Mache por l.)
Aguas carbónicas (más de 300 c.c. de $CO_2$ por litro)

La tendencia actual es considerar los porcentajes de miliequivalentes iónicos para establecer la clasificación de las aguas minerales de 1 g. de mineralización por kg. En estas clasificaciones para que un agua se incluya en un determinado grupo precisa contener más de 20 m. val. por 100, y con arreglo a tal concepto se admiten los siguientes grupos de aguas minerales españolas:

I. - Aguas minerales con más de 1 g. /l. se sustancias mineralizantes

1) Cloruradas
   - a) Fuertes (más de 50 g. /l) : Belinchón (Cuenca) -210 g.; Elgorriaga (Navarra) - 311., etc.
   - b) Medianas (entre 10 y 50 g. /l): La Toja (Pontevedra - 29,5 g.; Tona (Barcelona) - 36,7 g., etc.
   - c) Débiles (menos de 10 g. /l) : Arnedillo (Logroño) - 7,6 g.; Fitero (Navarra) - 4,8 g., etc.

2) Sulfatadas
   - a) Sódicas: Carabaña (Madrid) - 120 g., Fita - Santa Fe (Zaragoza) - 65 g.; Loeches (Madrid) - 111 g., etc.
   - b) Magnésicas: Montanejos (Castellón) - 5,9 g.; San José (Albacete) - 361 g., etc.
   - c) Cálcicas: Alhama de Murcia - 3,7 g.; Bussot (Alicante) - 3,1 g.; Villavieja de N. (Castellón) - 1,16 g.
   - d) Mixtas
     - Cloruradas: Cestona (Guipúzcoa) - 8,2 g.; Vallfogona (Tarragona) - 7,6 g., etc.
     - Bicarbonatadas: Camarena (Teruel), - Cofrentes (Valencia), etc.

3) Bicarbonatadas

a) Sódicas: Csbreirós (Orense) - 4,3 g.; Caldas de Malavella (Gerona) - 5 g.; Mondariz (Pontevedra) - 2,3 g.

b) Cálcicas: El Salobral (Ciudad Real) - 2,7 g.; Valdeganga (Cuenca) - 1,3 g., etc.

c) Mixtas: Marmolejo (Jaén) - 5 g.; San Hilario (Gerona) - 1 g., etc.

4) Carbogaseosas

Amer-Palatín (Gerona); Cabreirós (Orense); Fuente Nueva de Verín (Orense); Vilajuiga (Gerona) etc.

II.- Aguas minerales con elementos mineralizantes especiales

1) Sulfúreas o sulfuradas (más de 1 mg. de S. tit. /l.)

a) Sódicas: Betelú (Navarra); C. de Bohí (Lérida); C. de Cuntis (Pontevedra); Carballino (Orense); Guitriz (Lugo); Ledesma (Salamanca); Lugo; - Montemayor (Cáceres), etc.

b) Cálcicas: Carratraca (Málaga); Liérganes (Santander), etc.

c) Cloruradas: Ontaneda (Santander); Archena (Murcia); C. de Reyes (Pontevedra); Paracuellos (Zaragoza), etc.

2) Ferruginosas (más de 10 mg. /l.)

Fuencaliente (C.Real); Graena (Granada); Incio (Lugo); La Malaha (Granada), etc.

3) Radiactivas (más de 1,27 - nC/l)

Valdemorillo -220 nC (Madrid); Almeida - 43 nC (Zamora); Alange - 32 nC (Badajoz); C. de Bohí - 16 nC (Lérida); C. de Oviedo - 17 nC; San Hilario - 10 nC (Gerona), etc.

III. - Aguas oligometálicas o indeterminadas

Su mineralización es inferior a 1 g. por litro, admitiéndose como subgrupos las de débil (menos de 0,2 g.) y mediana (entre 0,2 y 1 g.) mineralización, pero sin elementos especiales. También atendiendo a su temperatura se han subdividido en:

1) Acratópegas (menos de 20º C) - Borines, 0,45 g. y 14º (Oviedo); - Cardó 0,42 g. y 17º (Tarragona); Castromonte, 0,32 g. y 13º (Valladolid); Corconte, 0,52 g. y 11º (Burgos), etc.

2) Acratotermas (más de 20º Cº - Alzola, 0,33 g. y 30º (Guipúzcoa); Alhama de Aragón, 0,74 g. y 34-38º C (Zaragoza); Jarabe, 0,75 y 34º C (Zaragoza); Panticosa, 0,15 g. y 26º C (Huesca); Solán de - Cabras, 0,36 g. y 21º C (Cuenca); Solares, 0,60 g. y 30º C (Santander), etc.

## 4.3. Estudio de los principales tipos de aguas

A la vista de las diversas clasificaciones anteriores se deduce que, a pesar de los múltiples intentos de clasificación, no se ha llegado a ninguna que pueda admitirse sin discusión, aún incluyendo las de tipo químico. En este apartado se va a realizar un estudio más detallado de los principales tipos de aguas, según la clasificación basada en los contenidos amiónicos y catiónicos de las mismas (ver 4.2.5.), pues como se apuntó en dicho apartado, es la tendencia de clasificación más generalizada en la actualidad, combinando la composición de las mismas y sus principales características de posible repercusión terapeútica, extremo éste de gran importancia para las aguas mineromedicinales. También se señalan en cada apartado los ejemplos más destacables de cada tipo de aguas, no solo en España, sino también en el resto de Europa y América.

### 4.3.1. Aguas cloruradas

Atendiendo a su mineralización se pueden dividir en:

1) Aguas de fuerte mineralización: mineralización global superior a 50 g. por litro. El predominio de iones cloro y sodio es superior al 20 por 100, en milivales, de la totalidad de aniones y cationes respectivamente. Estas aguas suelen ser frías y no gaseosas. Son hipertónicas y de radiactividad débil.

2) Aguas de mediana mineralización: La mineralización está comprendida entre 10 y 50 g. por litro, cumpliéndose las mismas condiciones que en el caso anterior y pueden tener radiactividad elevada.

3) Aguas de débil mineralización: contienen menos de 10 g. por litro, suelen ser termales y cumplen igualmente las condiciones expuestas respecto a los iones cloro y sodio, están próximas a la isotonia o son hipotónicas y pueden tener radiactividad elevada.

Todas estas aguas poseen una larga serie de aniones y cationes, aunque siempre en proporción inferior al 20 por 100 en milivales totales, que pueden imprimir una cierta modalidad específica al conjunto hidromineral.

Las aguas cloruradosódicas carbogaseosas son muy utilizadas en Alemania y Francia, siendo frecuentemente también radiactivas.

Todas estas aguas son incoloras y transparentes, si bien en grandes volúmenes toman coloración verdosa. Son inodoras y de sabor más o menos salado según la mineralización, resultando acídulas las gaseosas.

A las aguas cloruradas que contienen por Kg. más de 5,5 g. de ión sodio y 8,5 g. de ión cloro (correspondientes a 240 mval./kg.), los alemanes las denominan Sole (salmuera o agua salobre).

Por otra parte, al líquido resultante de la concentración de las aguas cloruradas, por evaporación espontánea o calentamiento, con la consiguiente precipitación de gran parte del cloruro sódico y cambio cualitativo de mineralización, se le denomina aguas madres.

Las aguas cloruradas no pueden identificarse con las aguas de mar, aunque puedan tener cantidades semejantes de cloruro sódico, puesto que el resto de la mineralización suele ser muy diferente.

El origen geológico de las aguas cloruradas de fuerte mineralización, - suele ser por disolución de los materiales de capas sedimentarias ricas en cloruro sódico, muy abundantes en especial en el triásico. Es diferente cuando son aguas de baja mineralización y elevada termalidad, que de ordinario son profundas y se relacionan con antiguos filones metálicos y fallas volcánicas, pudiéndose decir lo mismo de las cloruradas carbogaseosas.

Manantiales españoles de aguas cloruradosódicas

| | Mineralización (gramos/litro) | Temper. (ºC) | Radiactiv. (nC/l) |
|---|---|---|---|
| Fuertes: | | | |
| Elorriaga (Navarra) | 311,2 | 14-17 | - |
| Tona-San Andrés (Barcelona) | 65,2 | 14,5 | - |
| Por diferentes causas no están en activo: Belinchón - 210 g./l (Cuenca) Medina del Campo - 72,8 g./l (Valladolid), etc. | | | |
| Medianas: | | | |
| La Toja (Pontevedra) | 29,5 | 24-60 | 6,6 |
| San Juan de Campos (Mallorca) | 27,7 | 40 | 0,4 |
| Tona (Barcelona) | 36,7 | 11 | - |
| Débiles: | | | |
| Arnedillo (Logroño) | 5,18 | 52,5 | 4,6 |
| Arteijo (Coruña) | 1,87 | 24-45 | 2,9 |
| Caldas de Besaya (Santander) | 2,92 | 37 | 9,6 |
| Caldas de Montbuy (Barcelona) | 1,53 | 70 | 1,4 |
| Fitero Nuevo (Navarra) | 4,72 | 47,5 | 2,2 |
| Fitero Viejo (Navarra) | 4,49 | 47,5 | 3,1 |
| Fortuna (Murcia) | 3,82 | 49 | 1,8 |
| Puente Viesgo (Santander) | 1,22 | 35 | 0,9 |

Ejemplos de aguas cloruradas en Europa

Aidipsos (Grecia)
Amiera (Portugal)
Baltazesci (Rumania)
Baden-Baden (Alemania)
Baden-Les-Bains (Suiza)
Boubon-Lancy (Francia)
Bourbonne-Les-Bains (Francia)
Casamicciola (Italia)
Castrocaro (Italia)
Cucos (Portugal)
Droitwich (Inglaterra)
Eglisau (Suiza)
Essentouki (URSS)
Estoril (Portugal)
Hall (Austria)
Ischia (Italia)
Ischl (Austria)
Juzla (Yugoslavia)
Kissingen (Alemania)
Leamington Spa (Inglaterra)
Loutraki (Grecia)
Methana (Grecia)
Montecatini (Italia)
Nauheim (Alemania)
Salies de Béarn (Francia)
Salins (Francia)
Salins-Les-Bains (Francia)
Salsomaggiore (Italia)
Salzufren (Alemania)
Santa Marta (Portugal)
Termas Salgadas de Batalha (Portugal)
Wiesbaden (Alemania)

Ejemplos de aguas cloruradas en América

Bahía (Brasil)
Baños (Ecuador)
Buckthorn Mineral Wells (EE.UU.)
Caldas de Cipó (Brasil)
Chancos (Perú)
Elguea (Cuba)
Glenwood Spring (EE. UU.)
Mar Chiquita (Argentina)
Menéndez (Cuba)
Mount Clemens (EE. UU.)
Pernambuco (Brasil)
Santa Elena (Ecuador)
Saratoga Spa (EE. UU.)
Tabio (Colombia)

Ixtapán de la Sal (Méjico)
Jôrro de Cipó (Brasil)
Jôrro de Tuncano (Brasil)
Thermopolis (EE. UU.)
Truth or Consequences (EE. UU.)
Tumbaco (Ecuador)

4. 3. 2. Aguas sulfatadas

Se denominan aguas sulfatadas aquellas que con una mineralización mínima de 1 gramo por litro muestran un predominio del anión sulfato sobre los restantes, entre los que suelen destacar el bicarbonato y el cloro; cuando la concentración de estos últimos es suficientemente elevada, se originan las denominadas aguas sulfatadas mixtas. Los cationes tienen menor importancia, siendo los más destacables el sodio, calcio y magnesio. Las aguas más importantes de este grupo son pues: las sulfatadas sódicas, magnésicas, cálcicas, bicarbonatadas y cloruradas.

Las aguas sulfatadas sódicas se dividen en hipertónicas, isotónicas (muy poco frecuentes) e hipotónicas, predominando las de fuerte mineralización y baja temperatura.

Son aguas superficiales que suelen tener su origen en terrenos sedimentarios de diversa estratificación, emergiendo en su mayoría en terrenos miocénicos y eocénicos; su mineralización se puede atribuir a la lixiviación de los yacimientos de sulfatos que atraviesa. También pueden encontrarse aguas sulfatadas sódicas de débil mineralización en terrenos triásicos e incluso en el carbonífero.

Son aguas inodoras, de sabor amargo, y como de ordinario son altamente mineralizadas, su descenso crioscópico es elevado, así como su viscosidad,

dejando un residuo voluminoso al evaporarse a sequedad. (110º C).

Las aguas sulfatadas magnésicas pueden dividirse, como las anteriores, en hipertónicas, isotónicas o hipotónicas, si bien la mayoría suelen ser hipertónicas y frías. Por su origen pueden considerarse idénticas a las sulfatadas sódicas y suelen emerger en terrenos triásicos.

Estas aguas son incoloras, fuertemente amargas y de elevada densidad y considerable residuo las de alta mineralización.

Las aguas sulfatadas cálcicas son superficiales, de infiltración, que se mineralizan al atravesar capas de yeso, anhidrita, etc., de los terrenos sedimentarios y preferentemente del mioceno lacustre. Las poco mineralizadas y ricas en bicarbonato se relacionan con terrenos volcánicos precámbricos y suelen ser hipertermales.

Estas aguas son claras, cristalinas, inodoras, con un ligero sabor amargo. En contacto del aire suelen volverse opalinas y dejan depósito o sedimento.

Por último, de las aguas sulfatadas mixtas, las sulfatadocloruradas tienen un origen análogo al de las sulfatadas sódicas y magnésicas, mientras que las sulfatadas bicarbonatadas se relacionan con terrenos volcánicos precámbricos, en especial las poco mineralizadas, ricas en bicarbonato e hipertermales.

Estas aguas son claras, transparentes, sin color ni olor, menos desagra

dables al paladar que las otras aguas sulfatadas, por ser menor su mineralización. Muchas son hipertermales, aunque también haya hipotermales.

Ejemplos de aguas sulfatadas

Sulfatadas sódicas:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Carabaña (Madrid) | 120,5 g./l. | - | 12-18º C |
| Fita Santa Fe (Zaragoza) | 65,7 " | - | 10-12 ºC |
| La Margarita de Loeches (Madrid) | 111,2 " | - | 12,5 ºC |
| Mediana de Aragón (Zaragoza) | 143,2 " | - | 12 ºC |
| Rubinat Llorach (Lérida) | 104 " | - | 9-12 ºC |

Sulfatadas magnésicas:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Montanejos (Castellón) | 5,96 " | - | 25 ºC |
| San José (Albacete) | 361 " | - | |

Sulfatadas cálcicas:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alhama de Murcia | 3,7 " | - | 39 ºC |
| Villavieja de Nules (Castellón) | 1,16 " | - | 29-45 ºC |

Sulfatadas mixtas:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cestona (Guipúzcoa) | 8,2 " | - | 27-31 ºC |
| Vallfogona de Riucorp (Tarragona) | 7,6 " | - | 14 ºC |
| Hervideros de Cofrentes (Valencia) | 6,7 " | - | 18 ºC |

Ejemplos de aguas sulfatadas sódicas y magnésicas

En EUROPA:

Cadéac (Francia)
Driburg (Alemania)
Eilsen (Alemania)
Epsom (Inglaterra)
Evaux-les-Bains (Francia)
Franzensbad (Checoslovaquia)
Ganties (Francia)
Hersfeld (Alemania)
Hunyadi-Janos (Hungría)
Marienbad (Checoslovaquia)
Miers (Francia)
Montmirail (Francia)
Nenndorf (Alemania)
Pullna (Austria)
Sebastiansweiler (Alemania)
Seebruch (Alemania)
Sodlitz (Austria)
Tennstadt (Alemania)
Wipfeld (Alemania)

En AMERICA:

Baños Tungurahua (Ecuador)
Jahuel (Chile)
Paipa (Colombia)
Sao Paulo (Brasil)

Ejemplos de aguas sulfatadas cálcicas

En EUROPA:

Andeer (Suiza)
Antica Fonte (Italia)

En AMERICA:

Banff Hot Spring (Canadá)
Coamo Spring (EE.UU. -Puerto Rico)

Bath (Inglaterra)
Bentheim (Alemania)
Capvern (Francia)
Contrexéville (Francia)
Curia (Portugal)
Dax (Francia)
Fiestel (Alemania)
Holthausen (Alemania)
Langensalza (Alemania)
Monte Real (Portugal)
Nammen (Alemania)
S. Giuliana (Italia)
S. Giovanni (Italia)
S. Pellegrino (Italia)
Serra (Portugal)
Vittel (Francia)

Churin (Perú)
Hot Sulfur (Méjico)
Loja (Ecuador)
Maranhao (Brasil)
Marlin (EE. UU.)
Miette Hot Spring (Canadá)
Reyes (Argentina)
San Diego (Cuba)
Sharon Spa (EE. UU.)
White Sulphur Spring (EE. UU.)

Ejemplos de aguas sulfatadas cloruradas

En EUROPA:
Amara (Italia)
Baden-les-Bains (Suiza)
Bagnères de Bigorre (Suiza)
Brides-les-Bains (Francia)
Carisbad (Checoslovaquia)
Castein (Austria)
Cheltenham (Inglaterra)
Ginoles (Francia)

En AMERICA:
Agua Caliente (Costa Rica)
Cacheuta (Argentina)
French Lick-Springs (EE. UU.)
Jesús (Perú)
Lago Epecuen (Argentina)
Los Molles (Argentina)
Panimavida (Chile)
Rio Grande do Sul (Brasil)

Ingelfingen (Alemania)
Lelia (Italia)
Lorgna (Italia)
Melle (Alemania)
Mergentheim (Alemania)
Sail-les-Bains (Francia)
Saint-Amand (Francia)
Saint-Gervais (Francia)
Salzuflen (Alemania)
Santa di Chianciano (Italia)
Windsheim (Alemania)

Rosario de la Frontera (Argentina)
Soco (Chile)
Termales Nevado del Ruiz (Colombia)
Usiacuri (Colombia)

4. 3. 3. Aguas bicarbonatadas

Las aguas bicarbonatadas constituyen un grupo de gran homogeneidad que tiene por característica el predominio del anión bicarbonato, que sobrepasa del 20% de la totalidad del contenido aniónico. En esencia se puede admitir que estas aguas contienen un exceso de anhídrido carbónico, disuelto y semicombinado al estado de bicarbonato, que en determinadas circunstancias puede liberarse en forma más o menos abundante.

Junto a este factor mineralizante principal figuran otros muchos iones, que confieren al conjunto unas especiales características, permitiendo su división en:

- bicarbonatadas sódicas
- bicarbonatadas cálcicas y magnésicas
- bicarbonatadas mixtas
- bicarbonatadas-sulfatadas y bicarbonatadas-cloruradas

Esta clasificación resulta quizás demasiado rígida y teórica pues es fácil pasar de unos tipos a otros de aguas casi insensiblemente.

Las principales características se resumen a continuación:

A) Aguas bicarbonatadas sódicas

Se caracterizan por figurar en su composición como anión predominante el bicarbonato ($CO_3H^-$) y como catión el sodio ($Na^+$). En su emergencia contienen además, anhídrido carbónico a fuerte presión, aunque teóricamente estos manantiales puramente alcalinos no pueden tener gas carbónico libre.

Por definición, estas aguas deben contener por lo menos 1 gramo de mineralización por litro, lo que está facilitado por la gran solubilidad del bicarbonato sódico, aunque en su mayoría son hipotónicas (isotonia = 13,2 g/l). Pueden también alcanzar una elevada mineralización total, pues según Gautier, en la zona profunda de la Tierra, puede ocurrir una reacción del cloruro sódico, la sílice y el vapor de agua, para formar silicato sódico, que en capas más superficiales y en presencia del carbónico originará el bicarbonato sódico, según las siguientes reacciones:

$$2\,ClNa + SiO_2 + H_2O = SiO_3Na_2 + 2\,ClH$$
$$SiO_3Na_2 + 2\,CO_2 + H_2O = SiO_2 + 2\,CO_3HNa$$

Esta reacción aclara el que las aguas bicarbonatadas sódicas se acompañen de sílice en su emergencia, explicándose el que sean sódicas y

no potásicas por el hecho de que los silicatos sódicos son más atacables por las aguas carbónicas que los potásicos.

Estas aguas se denominan también "alcalinas" por poder liberar $OH^-$ con arreglo a la siguiente reacción:

$$CO_3HNa + H_2O = CO_3H_2 + OHNa \; (CO_3H^- . \; H^+ + OH^- . \; Na^+ )$$

No obstante, la alcalinidad real o actual de estas aguas es muy débil ya que el ácido carbónico se equilibra con el bicarbonato, llevando el pH a 6 aproximadamente, y por tanto, hacia la acidez. Por ello se les considera a estas aguas como alcalino-acídulas, ya que en tanto su reacción actual es ácida, potencialmente son alcalinas, pudiendo neutralizar valencias ácidas, comportándose como un sistema tampón.

La mineralización de estas aguas incluye entre sus componentes diversos aniones ($SO_4^{2-}$, $Cl^-$, etc.) y cationes ($Ca^{2+}$, $K^+$, $Mg^{2+}$, etc.) como corresponde a la complejidad de cualquier agua mineral.

Cabe señalar finalmente, que la mayoría de estas aguas son termales e hipertermales, muy frecuentemente carbogaseosas, de sabor ácidulo, y si pierden el carbónico, de sabor alcalino.

Ejemplos de aguas bicarbonatadas sódicas españolas

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cabreiroa (Orense) | 4,39 g./l. | - | 16 ºC |
| Caldas de Malavella (Gerona) | 3,83 " | - | 60 ºC |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Onteniente (Valencia) | 5,53 g./l. | - | 14 ºC |
| Mondariz (Pontevedra) | 2,37 " | - | 18 ºC |
| Verín (Orense) | 2,20 " | - | 17 ºC |
| Vilajuiga (Gerona) | 5,47 " | - | 16 ºC |

Ejemplos de aguas bicarbonatadas sódicas

En EUROPA:

Borjorm (URSS)
Carlsbad (Checoslovaquia)
Ciappazi (Italia)
Coniano (Italia)
Châteauneuf (Francia)
Chatel-Guyon (Francia)
Chaves (Portugal)
Ems (Alemania)
Fachingen (Alemania)
Ilha de S. Miguel (Portugal)
Impera (Italia)
Lasinja (Yugoslavia)
Le Boulou (Francia)
Lomnica (Yugoslavia)
Mongao (Portugal)
Narzan (URSS)
Neuenahr (Alemania)
Pedras Salgadas (Portugal)
Pozzuoli (Italia)
Salzig (Alemania)

En AMERICA:

Ibira (Brasil)
Las Trincheras (Venezuela)
Machanchi (Ecuador)
Paraná (Brasil)
Piani (Brasil)
Santa María del Rosario (Cuba)
Sao Paulo (Brasil)

Sardara (Italia)
Selters (Alemania)
Tarasp (Suiza)
Vals (Francia)
Vichy (Francia)

B) Aguas bicarbonatadas cálcicas

A este tipo de aguas también se les denomina bicarbonatadas alcalinotérreas por figurar entre sus cationes predominantes el calcio y el magnesio, lo que también justifica su más escasa mineralización, dada su menor solubilidad. Pueden contener $CO_2$ libre y por lo común son tibias, si bien hay frías y calientes.

En resumen, estas aguas son de notable hipotonocidad, de alcalinidad y poder tampón limitado, resultando agradables al paladar por su contenido en carbónico. Entre ellas figuran muchas de las denominadas comúnmente como "aguas de mesa".

C) Aguas bicarbonatadas mixtas

Son aguas bicarbonatadas, pero que discrepan de las anteriores por contener toda una larga serie de cationes sin predominio evidente de ninguno, aunque son más abundantes el sodio y el calcio, por lo que se denominan "aguas bicarbonatadas sodicocálcicas."

Suelen ser frías y gaseosas y se utilizan muchas de ellas como "aguas de mesa".

Ejemplos de aguas bicarbonatadas cálcicas españolas

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alicún (Granada) | 1,68 g./l. | - | 21-34 ºC |
| Valdeganga (Cuenca) | 1,38 " | - | 22 ºC |
| Villavieja de Nules (Castellón) | 1,16 " | - | 29-45 ºC |

Ejemplos de aguas bicarbonatadas cálcicas

En EUROPA:

Acquarosa (Suiza)
Agnano (Italia)
Alet (Francia)
Bognanco (Italia)
Cinciano (Italia)
Driburg (Alemania)
Griessbach (Alemania)
La Roche-Posay (Francia)
Le Pestrin (Francia)
Melgaço (Portugal)
Moura (Portugal)
Obladis (Austria)
Pyrmont (Alemania)
S. Bernardino (Suiza)
Saint-Moritz (Suiza)
Sylvanès (Francia)
Uberkingen (Alemania)

En AMERICA:

Casablanca (Colombia)
El Peñón (Méjico)
Estado do Rio (Brasil)
Minas Gerais (Brasil)
San José de Lago (Cuba)
Santa Fe (Cuba)

Ejemplos de aguas bicarbonatadas mixtas españolas

| | | | |
|---|---|---|---|
| Marmolejo (Jaén) | 5,08 g./l. | - | 11 a 22 ºC |
| San Hilario (Gerona) | 1,06 " | - | 11 a 13 ºC |
| Valle de Ribas (Gerona) | 1,18 " | - | 23 ºC |

Ejemplos de aguas bicarbonatadas mixtas

En EUROPA:

Apollinare (Italia)
Blocklet (Alemania)
Boukovatchnavoda (Yugoslavia)
Buxton (Inglaterra)
Capitello (Italia)
Castelo de Vida (Portugal)
Cucos (Portugal)
Curia (Portugal)
Estoril (Portugal)
Franzensbad (Checoslovaquia)
La Bourboule (Francia)
Lamalou (Francia)
Lecinetto (Italia)
Marienbad (Checoslovaquia)
Mont-Dore (Francia)
Neuselters (Alemania)
Olmitello (Italia)
Regina (Italia)
Royat (Francia)

En AMERICA:

Ceará (Brasil)
El Tingo (Ecuador)
Guapán (Ecuador)
Güitig (Ecuador)
Monterrey (Perú)
Paraiba do Norte (Brasil)
Puente del Inca (Argentina)
Rio Grande do Sul (Brasil)
San José Purua (Méjico)
Santa Rosa de Cabal (Colombia)
Sao Paulo (Brasil)
Sao Pedro (Brasil)
Villavicencio (Argentina)

Saint-Nectaire (Francia)
Vilbel (Alemania)
Wildungen (Alemania)

D) Aguas bicarbonatadas sulfatadas

Se caracterizan por predominar entre sus componentes los aniones $CO_3H^-$ y $SO_4^=$ y los cationes $Na^+$, $Ca^{2+}$ y $Hg^{2+}$, dependiendo su acción sobre el organismo de la relación entre los aniones de las mismas.

E) Aguas bicarbonatadas cloruradas

Se caracterizan por el predominio en su mineralización de los aniones $CO_3H^-$ y $Cl^-$, dependiendo su acción sobre el organismo de la relacción existente entre ellos.

Son aguas incoloras, transparentes, inodoras y de sabor más o menos salado. De ordinario son mesotermales o hipotermales y carbogaseosas.

Aguas bicarbonatadas sulfatadas españolas

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hervideros de Cofrentes (Valencia) | 6,79 g./l | - | 18 ºC |
| Jabalcuz (Jaén) | 1,95 " | - | 30 ºC |
| Valdeganga (Cuenca) | 1,38 " | - | 22 ºC |

Principales aguas bicarbonatadas cloruradas

| | | | |
|---|---|---|---|
| Lanjarón-Capuchina (Granada) | 15,61 g./l | - | 20 ºC |
| Onteniente (Valencia) | 5,53 " | - | 14 ºC |

4.3.4. Aguas carbogaseosas, carbónicas o acídulas simples

Lo característico de estas aguas es su contenido en carbónico libre en elevada proporción. Para que un agua se considere carbónica debe sobrepasar determinados límites, que varían según los autores (Zörkendörfer: 500 cc. por litro, Messini: 300 cc. por litro), habiéndose establecido la siguiente clasificación:

- Ligeras: de 300 a 500 cc. por litro
- Medias: de 500 a 1.000 cc. por litro
- Hipergaseadas: cuando sobrepasan los 1.000 cc. por litro

El $CO_2$ libre es aquel que permanece químicamente independiente de toda posible unión o ligadura, para formar sales. En el agua, el carbónico se hidrata para formar ácido según la siguiente reacción reversible:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Este ácido tampoco se encuentra libre por la enorme facilidad con que se deshidrata o se une a las bases fuertes para formar carbonatos y bicarbonatos.

La presencia de carbónico facilita la acción disolvente del agua, en especial de las sales de hierro, calcio, etc., y en justa correspondencia, la

pérdida del gas en contacto del aire produce el enturbiamiento de las - aguas minerales por precipitación de tales sales. La solubilidad del carbónico en el agua es considerable, pero la elevación de la temperatura facilita la pérdida del mismo.

En general, las aguas carbónicas liberan espontáneamente burbujas de - gas, su sabor es acídulo y su mineralización y temperatura suelen ser bajas, siendo en su mayoría hipotónicas.

Ejemplos de aguas carbogaseosas españolas

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fuenteagria de Marmolejo (Jaén) | 2.278 cc./l. | - | 22 ºC |
| Cabreiroá (Orense) | 1.035 " | - | 16 ºC |
| Firgas (Canarias) | 580 " | - | 20 ºC |
| Lanjarón (Granada) | 1.169 " | - | 20 ºC |
| Mondariz (Pontevedra) | 778 " | - | 18 ºC |
| Fuente N. de Verín (Orense) | 752 " | - | 17 ºC |
| Vilajuiga (Gerona) | 412 " | - | 16 ºC |

Ejemplos de aguas carbónicas

| En EUROPA: | En AMERICA: |
|---|---|
| Agnano (Italia) | Catarnica (Colombia) |
| Bagni di Romagna (Italia) | Lambari (Brasil) |
| Castroreale (Italia) | Machanchi (Ecuador) |
| Châteauneuf (Francia) | Raposo (Brasil) |
| Chatel-Guyon (Francia) | S. Lourenço (Brasil) |
| Chaves (Portugal) | Saratoga Spa (EE. UU.) |

Ems (Alemania)
Franzensbad (Checoslovaquia)
Karisbad (Checoslovaquia)
Kissingen (Alemania)
Kudowa (Polonia)
Melagaço (Portugal)
Mont-Dore (Francia)
Nauheim (Alemania)
Neuenahr (Alemania)
Pedras Salgadas (Portugal)
Pepeljevac (Yugoslavia)
Podebrady (Austria)
Recoaro (Italia)
Royat (Francia)
Saint-Laurent (Francia)
Salus (Portugal)
Salzuflen (Alemania)
Sangemini (Italia)
Spa (Bélgica)
Vidago (Portugal)
Tabio (Colombia)

4. 3. 5. Aguas sulfuradas

Estas aguas se han denominado impropiamente "sulfurosas", ya que jamás figura en su composición el azufre bajo la forma de ión sulfuroso - ($SO_3^{2-}$); es, pues, más correcto químicamente, la designación de sulfuradas para las aguas que contienen azufre titulable en cantidad superior a 1 mg. por litro y, por lo común, bajo las formas poco estables corres

pondientes al ácido sulfhídrico y ácidos polisulfhídricos: $SH_2$, $SH^-$, $S^{2-}$ y $S_m^{2-}$.

Su característica es el azufre bivalente en sus más variadas combinaciones y dotado de su intrinseca inestabilidad. En las aguas sulfuradas de pH inferior a 7, predomina el $SH_2$; cuando el pH es de 7 a 9,5, hay un equilibrio entre $SH_2$ y $SH^-$, por encima de 9, la concentración de $SH_2$ es muy pequeña, y si llega a 12, puede encontrarse $S^{2-}$, cosa muy poco probable.

Junto al ácido sulfhídrico, que figura siempre en estas aguas aunque sea en muy baja proporción, suelen encontrarse como aniones principales: $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $CO_3H^-$, $SiO_3H^-$, etc., pudiéndose destacar entre los cationes el sodio y el calcio. En determinadas condiciones puede precipitar azufre molecular dando origen al fenómeno de "blanqueamiento" de las aguas.

Las aguas sulfuradas suelen contener proporciones relativamente elevadas de materia orgánica soluble, pero también se desarrollan en su seno algas que constituyen la denominada "glairina" o "boregina" así como agrupaciones de microorganismos englobados bajo el nombre común de "sulfuraria".

Atendiendo a sus principales componentes se diferencian los siguientes subgrupos:

- Aguas sulfuradosódicas
- Aguas sulfuradocálcicas

- Aguas sulfuradocloruradas
- Aguas sulfuradoarsenicales
- Aguas sulfuradodegeneradas

Las aguas sulfuradosódicas suelen ser de baja mineralización total, figurando entre sus componentes, además del azufre bivalente con todas sus posibles variantes de combinación, una larga serie de elementos aniónicos y catiónicos, además de carbonatos, bicarbonatos, cloruros, yoduros, etc. Suelen ser hipertermales y, a veces, radiactivas.

Las aguas sulfuradocálcicas, también denominadas sulfhídricas por su contenido en esta combinación azufrada, suelen ser de más alta mineralización total que las anteriores, aunque sus componentes sean prácticamente los mismos, salvo el predominio del calcio. Suelen ser mesotermales o hipotermales y de menor riqueza radiactiva que las sódicas.

Las aguas sulfuradocloruradas tienen como característica la presencia de una proporción de cloruros superior al 20% en milivales de los elementos electronegativos. El total de la mineralización es relativamente elevada, y la temperatura variable entre amplios márgenes, no destacando por su radiactividad.

Las aguas sulfuradoarsenicales son poco destacables en España, y tan solo tiene cierta importancia el manantial de Carratraca en Málaga.

Por último las aguas degeneradas u oxidadas son aquellas en que el azufre ha sido oxidado con producción de polisulfuros, sulfitos, hiposulfitos, sul

fatos, etc., pudiéndose incluso llegar a liberar azufre si el pH es adecuado. Esta transformación se exterioriza por el llamado "blanqueamiento", como se indicó anteriormente.

A) Origen de las aguas sulfuradas

Una primera teoría defiende la posibilidad de que procedan de la reducción de los sulfatos en el seno de la Tierra, pero la gran estabilidad de esta agrupación hace difícil admitir tal teoría, y más cuando los sulfatos se encuentran en formaciones geológicas más recientes que las originadoras de estas aguas.

Durocher admite que estas aguas se formarían por la disolución de los sulfuros del suelo, pero entonces es difícil comprender la siempre baja mineralización de estas aguas. Según Gautier, el origen radica en los sulfosilicatos de la Tierra, que pueden descomponerse - originando sulfuros, hidrógeno sulfurado y sílice hidratada, y así lo acredita el que se pueda obtener agua sulfurada calentando polvo de granito a 300 ºC con agua destilada, a pesar de que ese polvo no contiene sulfuros solubles.

Trabajos de investigación más recientes han demostrado que no es precisa tan alta temperatura para obtener aguas sulfuradas por descomposición de minerales feldespáticos, bastando con 80 a 100 ºC, que corresponden a unos 3.000 - 4.000 m. de profundidad, precisamente la de los sedimentos primarios. Como consecuencia de esto pueden admitirse los tres siguientes requisitos para la formación de aguas sulfuradas:

a) Circulación de aguas profundas o juveniles en las rocas graníticas o gneis.

b) Acción de estas aguas sobre las rocas sedimentarias profundas, donde pueden tomar el azufre y parte del sodio.

c) Incorporación de nuevos materiales a las aguas ya sulfuradas.

En el caso de las aguas sulfuradas cálcicas, de ordinario frías y superficiales, su origen está relacionado con depósitos secundarios en los que se mineralizan por un proceso de disolución y posteriormente reducción, al atravesar los elementos bituminosos o turbosos que recubren los terrenos secundarios. Así, pues, estas aguas son de infiltración primitivamente y no juveniles.

Este es el origen de las aguas sódicas y cálcicas, respectivamente; los otros grupos no son más que variantes imprimidas por la mineralización sobre añadida o reacciones de oxidación posteriores.

B) Propiedades de estas aguas

El olor de las aguas sulfuradas es el característico del ácido sulfhídrico, de intensidad variable según el contenido y el mayor o menor contacto con el aire. El sabor depende más bien del resto de los factores mineralizantes. Presentan untuosidad debido a la materia orgánica que suelen contener. En grandes volúmenes tienen un color amarilloverdoso o azulado, según el grado de oxidación del azufre.

La temperatura puede variar enormemente en este grupo de aguas, si bien son más frecuentes las hipertermales entre las sódicas y las mesotermales o hipotermales entre las cálcicas.

Todas las aguas sulfuradas presentan actividad eléctrica en su emergencia, tanto más intensa cuanto mayor es su acción sobre el organismo. La radiactividad es también característica habitual de estas aguas, siendo más frecuente y notoria en las sódicas que en las cálcicas y cloruradas.

Finalmente hay que señalar que el caudal de estas aguas suele ser abundante y de gran constancia, particularmente en las sulfuradosódicas.

Ejemplos de aguas sulfuradas españolas

Sulfuradosódicas:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Betelu (Navarra) | 0,97 g/l. y | 16-24 ºC | 2,2 nC/l. |
| Caldas de Bohí (Lérida) | 0,39 " | 56 ºC | 16 " |
| Caldas de Cuntis (Pontevedra) | 1,20 " | 24-57,5ºC | 1,15 " |
| Carballo (Coruña) | 1,38 " | 23-35º C | - |
| Carballino (Orense) | 0,22 " | 28 ºC | 0,74 " |
| Guitiriz (Lugo) | 0,26 " | 15 ºC | 3,8 " |
| Ledesma (Salamanca) | 0,46 " | 30-52 ºC | - |
| Lugo | 0,46 " | 30-43 ºC | 4,40 " |
| Montemayor (Cáceres) | 0,26 " | 44 ºC | 0,92 " |
| Retortillo (Salamanca) | 0,51 " | 46,5 ºC | 3,71 " |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sulfuradocálcicas: | | | |
| Carratraca (Málaga) | 0,50 g/l. | y 17,5 ºC | 0,62 nC/l. |
| Fuente Podrida (Valencia) | 4,26 " | 20 ºC | - |
| Liérganes (Santander) | 3,78 " | 17,5 ºC | - |
| Sulfuradoclururadas: | | | |
| Alceda (Santander) | 5,89 " | 27 ºC | - |
| Archena (Murcia) | 3,67 " | 52,5 ºC | - |
| C. de Reyes (Pontevedra) | 0,65 " | 48 ºC | 0,63 " |
| Caldelas de Tuy (Pontevedra) | 0,77 " | 49 ºC | 6,97 " |
| Paracuellos (Zaragoza) | 14,59 " | 13 ºC | 0,30 " |
| Tona (Barcelona) | 36,76 " | 11 ºC | - |
| Zújar (Granada) | 5,12 " | 37-40ºC | 4,86 " |

Ejemplos de aguas sulfuradas en Europa

| Sódicas: | Cálcicas: |
|---|---|
| Aachen (Alemania) | Acquasanta (Italia) |
| Acque Albule (Italia) | Aguas Santas (Portugal) |
| Amélie-les-Bains (Francia) | Aix-les-Bains (Francia) |
| Baden (Austria) | Allevard (Francia) |
| Bagni di Petriolo (Italia) | Alvaneu (Suiza) |
| Barèges (Francia) | Antrodoco (Italia) |
| Bled (Yugoslavia) | Bentheim (Alemania) |
| Caldas de Manteigas (Portugal) | Brisighella (Italia) |
| Caldas de Cró (Portugal) | Caldas da Rainha (Portugal) |
| Cauterets (Francia) | Eilsen (Alemania) |
| Entre-os-Rios (Portugal) | Enghien-les-Bains (Francia) |

La Fratta (Italia)
Luchon (Francia)
Moledo (Portugal)
Riolo dei Bagni (Italia)
Saint-Honoré (Francia)
Sao Pedro do Sul (Portugal)
Schinznach (Suiza)
Thermopylas (Grecia)
Trescore (Italia)
Uriage
Vizela (Portugal)
Vranjska-Banja (Yugoslavia)
Weilbach (Alemania)
Wiessee (Alemania)

Eugénie-les Bains (Francia)
Innichen (Austria)
Lubien Wielki (Polonia)
Nenndorf (Alemania)
Piestany (Checoslovaquia)
Siradan (Francia)
Tabiano (Italia)
Telese (Italia)

Mixtas:

Aregos (Portugal)
Argelès-Gazost (Francia)
Bagnères de Bigorre (Francia)
Banhos Sao Paulo (Portugal)
Cacinlata (Rumania)
Caldas da Cavaca (Portugal)
Caldas de Saúde (Portugal)
Digne-les-Bains (Francia)
Eaux-Bonnes (Francia)
Eaux-Chaudes (Francia)

Guardia Piemontese (Italia)
Harrowgate (Inglaterra)
Oldesloe (Alemania)
Piatigorsk (URSS)
Porretta Terme (Italia)
Salzchlirf (Alemania)
Salzhausen (Alemania)
Sant'Andrea (Italia)
Simione (Italia)
Taipas (Portugal)

Ejemplos de aguas sulfuradas en América

| | |
|---|---|
| Agua Azul (Méjico) | Guangopolo (Ecuador) |
| Agua Hedionda (Méjico) | Mount Clemens (EE. UU.) |
| Aguas Calientes (Venezuela) | Pocinhos do Rio Verde (Brasil) |
| Aguas Sao Joao (Brasil) | Poços de Calda (Brasil) |
| Copahue (Argentina) | Sulphur (EE. UU.) |
| Dillsboro (EE. UU.) | White Sulphur Springs (EE. UU.) |

4. 3. 6. Aguas ferruginosas

A pesar de que son muchas las aguas que contienen hierro entre sus elementos mineralizantes, solo se consideran como ferruginosas las que tienen más de 10 mg. por litro. Estas aguas tienen una mineralización que permite incluirlas en alguno de los restantes grupos, pero el hierro les concede tales peculiaridades que justifica el considerarlas de forma independiente.

El hierro de las aguas se solubiliza por combinación con el ácido carbónico, sulfúrico, etc., siendo precisamente las bicarbonatadas ferruginosas de pH próximo a la neutralidad, las más frecuentemente utilizadas. En todas ellas es característico su estipticidad, y son inodoras, límpidas y transparentes en su emergencia, enturbiándose cuando se abandonan al aire, por perder el carbónico y oxidarse el hierro ferroso, que precipita como hidrato férrico coloidal insoluble e inabsorbible.

Este proceso es la evidencia de un fenómeno coloidal, ya que el carbonato ferroso inestable se transforma en el correspondiente hidrato férrico,

estable e insoluble, que precipita según puede comprobarse con el ultramicroscopio, reacción de la bencidina, etc. La floculación entraña una indudable transformación, ya que desaparecen elementos que espectrográficamente figuraban en el agua naciente, así como se pueden apreciar - cambios de pH, resistividad al paso de la corriente, etc.

En muchas de estas aguas se encuentran también, arsénico, cobre, manganeso, cobalto, etc., pero especialmente el primero, que puede prestarles tales características que los italianos admiten un grupo de aguas arsénico-ferruginosas.

Dada la amplia distribución del hierro, no es extraño que las aguas ferruginosas sean frecuentes, ya que los óxidos, hidratos, carbonatos, piritas, etc., pueden aportar a las aguas el hierro de su mineralización. Se admite también, que las aguas ferruginosas tengan una relación con formaciones volcánicas terciarias o cuaternarias, tal como ocurre en el campo de Olot, campo de Calatrava, etc.

Principales manantiales de aguas ferruginosas

Fuencaliente (Ciudad Real): $(CO_3H)_2$ Fe - 0,025 g/l. 25-50 ºC

Graena (Granada): $Fe_2O_2$ - 0,10 g/l. 14-44 ºC

Incio (Lugo): $(CO_3H)_2$ Fe - 0,025 g/l. 13º C (mangánicas, arsenicales)

Lanjarón-Capuchina (Granada): $(CO_3H)_2$ Fe - 0,052 g/l. 20 ºC (manganésicas).

Lanjarón-Capilla y San Antonio: $(CO_3H)_2$ Fe - 0,095 y 0,042 g/l. 20 y 18º C (arsenicales)

San Hilario-Sta. Modesta (Gerona): $(CO_3H)_2$ Fe - 0,27 g/l 11º C

Otros manantiales de aguas ferruginosas pero actualmente cerrados son: Hervideros de Fuensanta (Ciudad Real); La Malaha (Granada); Peñas - Blancas (Córdoba); Villaharta (Córdoba); Villar del Pozo (Ciudad Real), etc.

Ejemplos de aguas ferruginosas

En EUROPA:

Agnano (Italia)
Bagni di Rabbi (Italia)
Bagni di Razzes (Italia)
Bognanco (Italia)
Charbonnières-les-Bains (Francia)
Chauffontaine (Bélgica)
Forges (Francia)
Gottlenba (Alemania)
Harrowgate (Inglaterra)
Hermsdorf (Alemania)
Jeloznovodsk (URSS)
Kronthal (Alemania)
Kudowa (Polonia)
Levico (Italia)
Lindau (Alemania)
Orezza (Córcega)
Polzni (Alemania)
Roncegno (Italia)

En AMERICA:

Cambuquira (Brasil)
Caxambu (Brasil)
Ipiales (Colombia)
La Merced (Ecuador)
Paraiba do Sul (Brasil)
Sao Lourenço (Brasil)

Saalfeld (Alemania)
Saint-Christau (Francia)
Sale da Mó (Portugal)
Tongress (Bélgica)
Tunbridge (Inglaterra)
Uberlingen (Alemania)
Vals-les-Bains (Francia)
Vic-sur-Cère (Francia)
Wiessau (Alemania)

4.3.7. Aguas oligominerales o de débil mineralización

Las aguas de débil mineralización se conocen con diversas denominaciones como son: aguas oligometálicas, ametálicas, oligocremáticas, etc. En Francia se popularizó el nombre de "aguas indeterminadas", queriendo destacar la falta de una composición química dominante, y los alemanes, atendiendo a su comportamiento sobre el organismo, defendieron el nombre de "indiferentes".

En España han predominado durante muchos años las denominaciones de acratotermas y acratopegas, en las que el subfijo indica, respectivamente, la condición caliente o fría de las aguas y el prefijo (acrato), sin -- mezcla.

Todas estas denominaciones destacan la débil o escasa mineralización - de estas aguas, a las que en Francia ponen por límite el que sea inferior a un gramo por litro, pero en otros países, como Italia, solo consideran oligominerales las que tienen un residuo seco no superior a 0,2 gramos

por litro a 180º C, considerando como mediominerales aquellas en que este residuo seco es de 0,2 a 1 gramo por litro.

Las aguas oligominerales son pues aguas de bajísimo contenido mineral, en el que suelen figurar los cationes sodio, calcio y magnesio, así como los aniones cloro, sulfato, bicarbonato, etc., aunque también pueda comprobarse la existencia de otros muchos elementos, tales como potasio, manganeso, plata, hierro, zinc, uranio, vanadio, etc., aunque sea en muy bajas proporciones. También es frecuente la presencia de gases, en especial nitrógeno, oxígeno, etc., así como radioemanación o torioemanación. En algunas aguas de este grupo pueden encontrarse pequeñas cantidades de ácidos crénicos y apocrénicos.

El origen de estas aguas puede ser variable, pero con frecuencia emergen en el palezoico o era primaria, generalmente en terrenos graníticos y gnéisicos, perfídicos o basálticos. También hay aguas de este tipo que brotan en terrenos de la era secundaria o mesozoica.

Este tipo de aguas son diáfanas, incoloras, frecuentemente sin sabor, y su variable temperatura ha permitido incluso la clasificación, anteriormente mencionada, en acratotermas y acratopegas, según tengan más o menos de 20 ºC. Finalmente, hay que considerar el poder radiactivo de muchos de estos manantiales, lo cual no es sorprendente, dada la enorme difusión de esta propiedad en las aguas mineromedicinales, y tanto más cuanto menor sea su mineralización. Por esto, algunos autores, como Cazaux, no encuentran justificado el establecer un grupo independiente de aguas radiactivas, ya que es raro encontrar un agua totalmente desprovista de tal propiedad.

A) Aguas Nitrogenadas

Esta clase de aguas, es privativa de la clasificación hidrológica española, ya que como tal grupo no se encuentra en ninguna clasificación extranjera. En realidad, este grupo de aguas fue establecido antes del descubrimiento de la radiactividad, y el tiempo ha venido a demostrar que precisamente los manantiales que se pueden considerar tipo, dentro de las aguas nitrogenadas, son en su mayoría radiactivos y oligominerales, por lo cual las antiguas aguas nitrogenadas es mucho más lógico incluirlas entre las radiactivas o las oligominerales. En el cuadro siguiente se refleja esta situación.

IDENTIDAD ENTRE LAS AGUAS NITROGENADAS Y LAS RADIACTIVAS Y OLIGOMINERALES

| Manantiales | Caudal 1/día | Mineralización g/litro | Nitrógeno cc/litro | Radiact. nC/l | Temp. |
|---|---|---|---|---|---|
| Caldas de Oviedo | 200.000 | 0,2 | 18,2 | 12 | 43º |
| Panticosa | 90.000 | 0,15 | 20,7 | 4 | 26-31º |
| Cardó | 350.000 | 0,3 | 57,6 | 0,5 | 12º |
| Urberuaga de Ubilla | 788.500 | 0,3 | 32,1 | 0,5 | 27º |
| Santa Teresa de Avila | 86.400 | 0,13 | 16,8 | 1,82 | 9º |
| Fuente Amargosa de Tolox | 24.500 | 0,23 | 17,6 | - | 21º |

Principales manantiales españoles de aguas oligominerales

| Nombres | Mineralización | Rad. nC/l. | Temp. ºC |
|---|---|---|---|
| Acratopegas (de menos de 20º C): | | | |
| Borines (Oviedo) | 0,45 g. bicarbonato Na | 0,14 | 14 |
| Cardó (Tarragona) | 0,45 g. bicarbonato Ca | 0,50 | 17 |
| Castromonte (Valladolid) | 0,32 g. bicarbonato mixta | 0,42 | 13 |
| Corconte (Burgos) | 0,52 g. sulf. clor. | - | 11 |
| Lanjarón-Salud (Granada) | 0,71 g. bicarbonato Ca | 0,64 | 19 |
| Sta. Teresa de Avila | 0,28 g. bicarbonato rad. | 1,82 | 9 |
| Acratotermas (de menos de 35ºC): | | | |
| Alzola (Guipúzcoa) | 0,33 g. bicarbonato Ca | 0,26 | 30 |
| Fuente Amargosa (Málaga) | 0,27 g. bicarbonatada Ca | - | 21 |
| Jaraba (Zaragoza) | 0,75 g. bicarbonatada mixta | 0,10 | 34 |
| Panticosa (Huesca) | 0,15 g. | 4 | 26-31 |
| Solán de Cabras (Cuenca) | 0,36 g. bicarbonatada mixta | | 21 |
| Solares (Santander) | 0,60 g. bicarbonatada mixta | 0,5 | 30 |
| Acratotermas (con más de 35º C): | | | |
| Alhama Nuevo de Granada | 0,85 g. sulfatada Ca | 0,40 | 49 |
| Caldas de Oviedo | 0,28 g. radiactivas | 12 | 43 |
| Caldas de Reyes (Pontevedra) | 0,57 g. sulf. clor. | 0,63 | 46 |
| Caldelas de Tuy (Pontevedra) | 0,59 g. sulf. clor. | 7 | 49 |
| La Hermida (Santander) | 0,56 g. clorurado Na | 11 | 61 |

Ejemplos de aguas oligominerales en Europa

Aix-en-Provence (Francia) 36, 5º
Amélie-les-Bains (Francia) 63, 5º
Badenweiler (Alemania) 26, 4º
Bains-les-Bains (Francia) 47º
Caldas de Carvalhelhos (Portugal) 21º
Caldas de Moledo (Portugal) 37º
Caldas de Monchique (Portugal) 32, 1º
Caldas do Gerês (Portugal) 42, 5º
Cauterets (Francia) 47º
Chaudes-Aigues (Francia) 66-80, 5º
Comano Therme (Italia) 28º
Fischau (Austria) 21º
Fonte Santa de Monfortinho (Portugal) 28º
Johannisbad (Checoslovaquia) 29º
Kleinkirchheim (Austria) 22, 5º
Luso (Portugal) 27, 2º
Masino (Italia) 38º
Monsummano (Italia) 37º
Néris (Francia)
Neuhaus Bei Celli (Austria) 36º
Plombières (Francia) 52º
Ragatz (Suiza) 39º
Saint-Honoré (Francia) 24-30º
Termas de Caldelas (Portugal) 31, 2º
Vinadio (Italia) 40-62º
Wiesenbad (Alemania) 20, 2º

Aguas Santas de Caldas da Rainha (Portugal) 15º
Barbarabad (Austria) 7, 5º
Bibra (Alemania) 12, 5º
Bohdance (Checoslovaquia) 12º
Bologna (Italia) 14º
Bukowine (Polonia) 14º
Charlottenbrunn (Polonia) 7, 6º
Divonne (Francia) 7º
Elm (Suiza)
Entre-os-Rios (Portugal) 17, 7º
Evian (Francia) 11, 5º
Fiuggi (Italia) 11, 5º
Freienwalde (Alemania) 10, 6º
Geltschberg (Checoslovaquia) 8, 2º
Henniez (Suiza)
Iselsberg (Austria)
Jordansbad (Alemania) 11º
Jungbrunn (Austria) 6º
Lauchstad (Alemania) 10º
Lurisia (Italia) 9º
Montreux (Suiza)
Perrier (Francia)
Poggio di Marciano (Italia) 10, 6º
Sanjou (Francia) 16º
Scarperia (Italia) 7, 2º

Wilbad (Alemania) 39, 5º
Wildstein (Alemania) 35º
Solzago (Italia) 10, 7º
Thonon (Francia) 11º
Weiler (Alemania)

Ejemplos de aguas oligominerales en América

Aguas da Prata (Brasil) 21º C
Amaro (Cuba) 28º C
Araxa (Brasil) 21, 7º C
Baños del Inca (Perú) 70º C
Berkeley Spring (EE. UU.) 23, 3º
Catarnica (Colombia) 37º C
Chocahi (Colombia) 53ºC
Ciego Montero (Cuba) 36º C
Comanjilla (Méjico) 40 ºC
Fontana (Brasil)
Hot-Springs (EE. UU.) 40º C
Hot-Springs National Park (EE. UU.) 37º
Itaparica (Brasil)
Lindoia (Brasil) 27º
Paraná (Brasil)
Radium Hot Spring (Canadá)
Rica (Brasil)
Río Hondo (Argentina)
Rosario de la Frontera (Argentina) 25-97º C
San Juan de los Morros (Venezuela) 33, 5º C
San Miguel (Cuba) 27º
Santa Teresita (Argentina) 35-38º C
Sierra Negra (Brasil) 25º C
Termas de Arapey (Uruguay) 40º C
Tufiño (Ecuadro) 29, 2º C

4. 3. 8. Aguas radiactivas

Se consideran aguas radiactivas aquellas que tienen la propiedad de emitir espontáneamente radiaciones, en la mayoría de los casos radón, pero también es posible encontrar en algunas de ellas cantidades mínimas de elementos de las tres familias radiactivas: uranio-actinio, uranio-rádium y torio, si bien predomina la serie uranio-rádium.

Es de gran interés conocer si las aguas deben su radiactividad a contener sales de radio ($Ra^{226}$) o exclusivamente radón ($Rn^{222}$). La razón de tal distinción es múltiple, ya que si sólo contienen radón, la radiactividad - es fugaz y no ofrecen riesgo de acumulación en el organismo, peligro - siempre existente si contienen radio elemento, aunque sea en proporciones bajísimas.

Con mucha menor frecuencia se encuentra torio 232 y 228, actinio 227, radio 223 y 224, etc., pero además su presencia carece de interés, ya que producen torio-emanación y actinio-emanación, cuyos periodos respectivos son 55 y 4 segundos. Por eso sólo se considera la radioemanación, cuyo periodo es de 3,85 días.

Es aconsejable utilizar estas aguas inmediatamente después de su emergencia, evitando todo almacenamiento, calentamiento o agitación que faciliten la pérdida de radón.

Dado que la radiactividad suele ser un factor sobreañadido a las aguas a su paso por terrenos radíferos, se comprende que sea independiente de la restante mineralización, pudiendo figurar en aguas cloruradas, bicarbonatadas, sulfuradas, oligometálicas, etc., si bien el coeficiente de absorción del agua disminuye a medida que aumenta la mineralización, -- temperatura y gasificación. El origen de estas aguas suele encontrarse en terrenos cristalinos (granito), profundos o en zonas volcánicas, aunque no estén en actividad en la actualidad; pero dada la amplia distribución de materiales radíferos en la naturaleza, puede encontrarse radiactividad - en casi todas las aguas, aunque sea en proporciones tan pequeñas que no

sea posible suponer que deban a ella su terapéutica en el caso de las aguas minero medicinales. Por eso hay que establecer unos mínimos, que no - son, por desgracia, coincidentes, y así, por ejemplo, Violle estableció como tal valor 2 nC/l., Grünhut consideró suficiente 1,27 nC/l., ó 3,5 unidades Mache. El Consejo Superior de Sanidad Italiana estableció los siguientes límites de radiactividad:

- ligera: hasta 50 nC/l.
- media: de 50 a 150 nC/l.
- fuerte: más de 150 nC/l.

La Deutschen Bäderverbandes, estableció como límite 50 u. Mache (18,2 nC/l.) para la radioemanación y $10^{-7}$ mg. por Kg. para el radio elemento.

Aguas radiactivas

| | nC/l | ºC |
|---|---|---|
| Lurisia-F. Garbarino (Italia) | 1.150 | 10 |
| Lacco Ameno d'Ischia (Italia) | 1.035 | 62 |
| Brambach-Wettinquelle (Alemania) | 825 | |
| Joachimstal-Grubenwasser (Checoslovaquia) | 750 | 28 |
| Brambach-Neue Quelle (Alemania) | 710 | 26,5 |
| Masutomi (Japón) | 520 | 35 |
| Valdemorillo (España) | 220 | |
| Joachimstal-Curiequelle (Checoslovaquia) | 180 | 28 |
| Badgastein-Fledermansquelle (Austria) | 122 | 33,3 |
| Hot Spring-Virginia (EE. UU.) | 95 | 57 |
| Merano (Italia) | 94 | 13 |
| Landek (Polonia) | 75 | 29 |
| Bormo (Italia) | 74 | 41 |

| | nC/l. | ºC |
|---|---|---|
| Steben (Alemania) | 56 | 13 |
| Curia (Portugal) | 46 | 19 |
| Almeida-Zamora (España) | 43 | 17 |
| Luchon-Lepape (Francia) | 41,5 | 23 |
| Teplitz-Schönau (Checoslovaquia) | 35,5 | 42 |
| Cambres (Portugal) | 33,6 | 14 |
| Abrunhosa (Portugal) | 33,3 | 16 |
| Alange-Badajoz (España) | 32 | 28 |
| Luso (Portugal) | 27,5 | 27,5 |
| Montecatini (Italia) | 26,5 | 25 |
| Baden-Baden (Alemania) | 22 | 56 |
| La Bourboule (Francia) | 20,5 | 56 |
| Bourbonne-les-Bains (Francia) | 18,3 | 54 |
| Pistyan (Checoslovaquia) | 18,1 | 67 |
| Disentis (Suiza) | 18 | 7,5 |
| Caldas de Bohí-Lérida (España) | 16 | 24-56 |
| Royat (Francia) | 14,5 | 28-33 |
| Caldas de Oviedo (España) | 12 | 43 |
| La Hermida-Santander (España) | 11 | 61 |
| San Hilario-Gerona (España) | 10,2 | 11 |
| Sails-les-Bains (Francia) | 10 | 19 |
| Bad Nauheim (Alemania) | 10 | 15,6 |
| Caldas de Besaya-Santander (España) | 9,6 | 37 |
| Caldelas de Tuy-Pontevedra (España) | 7 | 49 |
| Monfortinho (Portugal) | 6 | 28 |
| Céltigos-Lugo (España) | 6 | 20 |
| Zújar-Granada (España) | 4,8 | 37 |
| Arnedillo-Logroño (España) | 4,6 | 52,5 |

| | nC/l. | ºC |
|---|---|---|
| Lugo (España) | 4, 4 | 30-43 |
| Panticosa-Huesca (España) | 4 | 26-31 |
| Guitiriz-Lugo (España) | 3, 8 | 15, 2 |
| Retortillo-Salamanca (España) | 3, 7 | 46 |
| Fitero Viejo-Navarra (España) | 3, 1 | 47, 5 |

Continuar esta lista sería ya de escasa utilidad, puesto que menores concentraciones difícilmente pueden justificar una acción terapéutica, a no ser que un caudal considerable nos sitúe frente a la llamada "radiactividad-horaria" u "hora-radiactividad", que se obtiene multiplicando la emanación por litro por el caudal horario, pudiéndose expresar en milimicrocuries o milirutherford.

# CAPITULO II. ANALISIS DE OTRAS LEGISLACIONES

## 0. INTRODUCCION

La ley, como es sabido, surge como consecuencia de la necesidad de ordenar actividades humanas que la preceden. Son pues diferentes las causas que motivan la aparición de las distintas legislaciones en materia de aguas. En este apartado se va a resumir la legislación y normativa existente sobre este tema en algunos países europeos así como en Estados Unidos, con el fin de que sirva de orientación y comparación con las leyes y normas vigentes en España.

Los países donde existe hoy legislación sobre aguas minerales se dividen en dos grandes grupos, en cuanto a su definición:

1º El grupo latino-mediterráneo, del que forman parte los países siguientes: Bélgica, España. Francia, Italia, Luxemburgo, Portugal, Suiza, Yugoslavia y la mayor parte de los países árabes del Oriente Medio y del Norte de Africa. También se adhieren al concepto básico latino, países como Bulgaria, Hungría, Polonia, Rumanía, Checoslovaquia, URSS y Japón.

2º El grupo germánico, compuesto por las dos Alemanias y Austria y en cierto modo también Suiza.

En ambos casos existe el concepto de agua mineral como categoría superior y distinta, frente al agua ordinaria corriente, es decir, el agua simplemente potable.

No existe una definición única de agua potable en cada país. Las características que debe reunir son fijadas con arreglo a criterios distintos, siempre orientados al abastecimiento público. Este se resuelve casi - siempre con mezcla de aguas de diferentes procedencias, por lo común superficiales en todo o en parte, y que deben atender a más fines que a los de la bebida.

Es frecuente que dichos criterios se fijen en función de la calidad de los recursos disponibles, generalmente de dudosa calidad; por tanto, los criterios microbiológicos aplicables al agua superficial tienen que ser, forzosamente, estrictos para asegurarse de que puede consumirse sin riesgo de enfermedad.

La mayoría de los países latinos atienden más a la composición cualitativa que a la cuantitativa, y dan importancia proponderante a la acción sobre el organismo, en contraposición con la escuela o grupo germánico. También desde el punto de vista bacteriológico la discrepancia entre ambos grupos es profunda, aunque este aspecto no se tratará al exponer la legislación de los diversos países.

Por último, en el presente capítulo se dedicara un apartado a las normas recomendables (que no obligatorias) que ha dictado hasta el momento la - Organización Mundial de la Salud. Esta normativa realizada como análisis y compendio de las que este Organismo ha considerado interesantes de diversos países, ha sido a su vez tomada como base, por otras naciones para orientar su propia legislación (por ejemplo. : Reino Unido).

## 1. ALEMANIA

Dentro de los dos grandes grupos mundiales existentes en cuanto a legislación de aguas minerales se refiere, la República Federal Alemana encabeza el llamado germánico, como ya se indicó anteriormente.

La legislación alemana divide las aguas minerales en dos categorías:

1. Aguas minerales de mesa (Tafel Mineral Wasser)
2. Aguas mineromedicinales (Heil Mineral Wasser).

Las aguas minerales de mesa son consideradas en general como un alimento y están sometidas a:

- Normas DIN 2.000 de Mayo de 1959 para las aguas potables.
- Proyecto de Decreto para aguas potables, que obligaría a las aguas minerales, de Agosto de 1967.
- Ley sobre productos alimenticios de 15 de Agosto de 1974, aunque de forma muy superficial.
- Decreto sobre aguas de mesa de 12 de Noviembre de 1934.

En este último Decreto se dividen las aguas minerales de mesa en:

- Aguas minerales
- Aguas de escasa mineralización y
- Aguas minerales artificiales

Las primeras, aguas minerales, se definen como aguas naturales procedentes de un manantial natural u obtenido artificialmente, que contengan por lo menos 1.000 mg. de sales minerales disueltas o 250 mg. de gas carbónico libre por kilogramo y que son embotelladas en el lugar de emergencia del manantial en recipientes destinados al consumidor. Las aguas minerales pueden ser desferrizadas y privadas de azufre por aireación, así como adicionadas de gas carbónico.

Las aguas minerales se subdividen a su vez de acuerdo con dicho Decreto en:

1º. Aguas aciduladas que son aguas minerales con un contenido natural de por lo menos 1.000 miligramos de gas carbónico libre en 1 kilogramo, y que aparte de un posible enriquecimiento adicional con gas carbónico no han sufrido alteraciones.

2º. Aguas gaseosas o efervescentes que se definen como aguas aciduladas que brotan de un manantial natural o artificial bajo la presión natural del gas carbónico. Como gaseosas se consideran también las aguas minerales embotelladas con gas carbónico añadido, aunque hayan sido previamente desferrizadas o desulfuradas por aireación.

Por último, la legislación alemana prevé la existencia de una clase de aguas naturales "no minerales", las llamadas aguas de escasa mineralización, definidas como aquellas que son obtenidas de manantiales naturales o artificiales que, aparte de una adición de gas carbónico, no han sufrido otra alteración y se embotellan en el mismo lugar del manantial en los recipientes destinados al usuario.

Tanto las Normas DIN 2.000 de Mayo 1959 como el Proyecto de Decreto de Agosto de 1967 citados anteriormente se refieren a normas sobre desinfección de las aguas y a los criterios bacteriológicos que fijan los contenidos límites de las aguas en gérmenes patógenos y gérmenes en general, que no se comentan aquí por salirse del ámbito de este estudio.

En cuanto a las aguas mineromedicinales (Heil Mineral Wasser), deben de cumplir con las condiciones prescritas para las primeras y además - deben poseer actividad terapéutica reconocida por la Asociación de Balnearios Alemanes.

En los textos legales citados hasta el momento no se recogen límites en cuanto a contenidos de sustancias químicas o valores de propiedades físicas que tengan que cumplir las aguas. Unicamente se ha encontrado referencia a este tema en la "Disposición sobre aguas potables y sobre aguas de uso en la industria de la alimentación" de 31 de Enero de 1975.

Los límites máximos que se marcan en dicha Disposición son los siguientes:

| Sustancia | Límite máximo |
|---|---|
| Arsénico (en As) | 0,5 mmol/$m^3$ ó 0,04 mg/l |
| Plomo (en Pb) | 0,2 mmol/$m^3$ ó 0,04 mg/l |
| Cadmio (en Cd) | 0,05 mmol/$m^3$ ó 0,006 mg/l |
| Cromo (en Cr) | 1 mmol/$m^3$ ó 0,05 mg/l |
| Cianuro (en $CN^-$) | 2 mmol/$m^3$ ó 0,05 mg/l |
| Fluoruro (en $F^-$) | 80 mmol/$m^3$ ó 1,5 mg/l |

| Sustancia | Límite máximo |
|---|---|
| Nitrato (en $NO_3^-$) | 1.500 mmol/$m^3$ ó 90 mg/l |
| Mercurio (en Hg) | 0,02 mmol/$m^3$ ó 0,004 mg/l |
| Selenio (en Se) | 0,1 mmol/$m^3$ ó 0,008 mg/l |
| Sulfato* (en $SO_4^{2-}$) | 2.500 mmol/$m^3$ ó 240 mg/l |
| Zinc (en Zn) | 30 mmol/$m^3$ ó 2 mg/l |
| Hidrocarburos policíclicos aromáticos (en C) | 0,02 mmol/$m^3$ ó 0,00025 mg/l |

(*: Excepción hecha del agua de subsuelo con sulfato cálcico).

En la misma Disposición vienen recogidos los métodos de análisis físico-químicos para la determinación de las características del agua. En el cuadro nº II. 1.1. se reflejan los métodos de análisis seguidos:

CUADRO Nº II. 1. 1.



METODOS DE ANALISIS FISICO-QUIMICOS

| Característica | Procedimiento de Análisis | Límite de Error |
|---|---|---|
| - Cloro Libre | Método fotométrico mediante dietil-fenil-diamina (DPD) o analíticamente mediante medida con dietil-p-fenil-diamina x | ± 0,7 mmol/m$^3$ ó ± 0,05 mg/l |
| - Sustancias Químicas | | |
| . Arsénico | Método fotométrico con dietil-ditio-carbamidato de plata xx | ± 0,15 mmol/m$^3$ ó ± 0,011 mg/l |
| . Plomo | Método fotométrico con ditizona xx | ± 0,1 mmol/m$^3$ ó ± 0,021 mg/l |
| . Cadmio | Método fotométrico con ditizona xx | ± 0,02 mmol/m$^3$ ó ± 0,0022 mg/l |
| . Cromo | Método fotométrico con difenilcarbacida xx | ± 0,2 mmol/m$^3$ ó ± 0,01 mg/l |
| . Cianuro | Método fotométrico con piridina-ácido barbitúrico | ± 0,4 mmol/m$^3$ ó ± 0,01 mg/l |
| . Fluoruro | a) Método fotométrico con un complejo de - lantano-alizarina después de destilación ácida de vapor de agua.<br>b) Método electrométrico mediante electrodo sensitivo a los iones | ± 10 mmol/m$^3$ ó ± 0,19 mg/l |
| . Nitrato | Método fotométrico con salicilato de sodio | ± 30 mmol/m$^3$ ó ± 1,86 mg/l |
| . Hidrocarburos aromáticos policíclicos | Espectrometría de fluorescencia después de un enriquecimiento y separación mediante - cromatografía de capas finas. | ± 0,003 mmol/m$^3$ ó ± 0,036 mg/l |
| . Mercurio | Espectrometría de absorción atómica según el método de Hatch ó Ott. | ± 0,005 mmol/m$^3$ ó ± 0,001 mg/l |
| . Selenio | Método fotométrico con O-fenildiamina | ± 0,03 mmol/m$^3$ ó ± 0,0024 mg/l |
| . Sulfato | a) Método analítico de medición después de intercambio de cationes (EDTA)<br>b) Método gravimétrico, como sulfato de bario. | ± 50 mmol/m$^3$ ó ± 4,8 mg/l |
| . Zinc | Método fotométrico con ditizona xx | ± 2 mmol/m$^3$ ó ± 0,13 mg/l |

x Conservar las muestras en sitio frío, si no se hace el análisis en las 3 horas siguientes después de realizar la toma.

xx La concentración de los metales pesados se puede determinar también mediante el método de espectrometría de absorción atómica.

## 2. INGLATERRA

En Inglaterra tuvo lugar en Abril de 1974 una reorganización de los servicios de agua, que supuso una serie de cambios de gran trascendencia en aspectos tales como la organización del abastecimiento de agua, el régimen de ríos o el tratamiento y disposiciones relativas a las aguas residuales. Como consecuencia de esta reorganización se crearon nueve "Regional Water Authorities" repartidas por todo el territorio inglés para tratar todos los problemas relacionados con el agua, desde su fuente de origen hasta que llega al consumidor.

Para la realización de este estudio se efectuó una visita a una de estas regiones, Thames Water Authority, con el fin de llegar a conocer cual es la normativa que se sigue en Inglaterra con el agua, en los aspectos que interesan al estudio.

De forma general se admiten las Normas dictadas por la O. M. S. para el agua potable en todo lo que se refiere a límites tolerados y métodos utilizados para la valoración de las diversas sustancias y propiedades objetos de examen, y que se reflejarán en el apartado 5 de este capítulo.

Por otra parte y dentro de la nueva organización anteriormente mencionada, existe en cada una de las 9 Regiones, unos laboratorios cuyo trabajo se divide en tres secciones principales que estudian respectivamente las muestras desde el punto de vista biológico, bacteriológico y químico, así como también se realizan diariamente pruebas físicas que incluyen la medida del color y la turbidez.

En el cuadro siguiente (cuadro nº II. 2.1.) se enumeran las sustancias y propiedades sometidas a análisis así como los resultados analíticos - - obtenidos de las diversas muestras analizadas en la Región del Támesis.

CUADRO Nº II. 2.1.

RESULTADOS ANALITICOS EXPRESADOS COMO PROMEDIO DE DIVERSAS MUESTRAS DE AGUA DE LA REGION DEL TAMESIS (en mg. por litro, a menos que figuren otras unidades)

| Descripción de la muestra | Nitrógeno amoniacal | Nitrógeno Albuminoide | Nitrógeno Nitrato | Oxigeno absorbido del Permanganato 4 horas a 27ºC | Demanda bioquímica de oxigeno | Dureza (total) | Dureza (permanente) | Magnesio como Mg | Cloruros como Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rio Támesis en Walton | 0,24 | 0,23 | 7,8 | 2,70 | 4,2 | 254 | 70 | - | 42 |
| Rio Lee en Chingford | 0,11 | 0,23 | 11,8 | 2,99 | 2,7 | 320 | 92 | - | 66 |
| New River (Rio Lee, New Gange) | 0,079 | 0,120 | 9,2 | 1,40 | 1,5 | 300 | 56 | - | 48 |
| AGUAS DE MANANTIAL PARA ABASTECIMIENTO | | | | | | | | | |
| - Zonas de Kent y del Sur; 20 manantiales | | | | | | | | | |
| Análisis de un manantial tipo | 0,007 | 0,018 | 5,6 | 0,04 | - | 264 | 38 | - | 18 |
| - Zona del Este; 10 manantiales | | | | | | | | | |
| Análisis de un manantial tipo | 0,021 | 0,048 | 1,0 | 0,40 | - | 334 | 104 | - | 35 |
| AGUAS DEPURADAS PARA ABASTECIMIENTO | | | | | | | | | |
| - Del Rio Támesis | 0,039 | 0,08 | 7,4 | 1,00 | - | 276 | 74 | 5,7 | 41 |
| - Del Rio Lee | 0,043 | 0,098 | 8,9 | 1,22 | - | 286 | 86 | 6,3 | 50 |
| - Del New River | 0,027 | 0,056 | 8,4 | 0,58 | - | 302 | 66 | 5,5 | 45 |

CUADRO Nº II. 2.1.

(continuación)

| Descripción de la muestra | Fosfato como $PO_4$ | Silice como $SiO_2$ | Sulfato como $SO_4$ | Fluoruro natural como F | Materia con superficie activa | Unidades de turbidez | Color, escala Burgess | Valor del pH | Conductividad Eléctrica (microohmios) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rio Támesis en Walton | 3,6 | 12 | - | - | 0,04 | 11 | 23 | 7,9 | 570 |
| Rio Lee en Chingford | 7,5 | 13 | - | - | 0,05 | 6,4 | 30 | 7,9 | 730 |
| New River (Rio Lee, New Gange) | 3,0 | 14 | - | - | 0,03 | 2,8 | 17 | 7,6 | 660 |
| AGUAS DE MANANTIAL PARA ABASTECIMIENTO | | | | | | | | | |
| - Zonas de Kent y del Sur; 20 manantiales | | | | | | | | | |
| Análisis de un manantial tipo | - | - | - | 0,11 | - | 0,1 | 0 | 7,3 | 470 |
| - Zona del Este; 10 manantiales | | | | | | | | | |
| Análisis de un manantial tipo | - | - | - | 0,55 | - | 1,7 | 1 | 7,4 | 740 |
| AGUAS DEPURADAS PARA ABASTECIMIENTO | | | | | | | | | |
| - Del Rio Támesis | 3,0 | 9 | 62 | 0,15 | 0,02 | 0,1 | 8 | 7,8 | 580 |
| - Del Rio Lee | 4,2 | 11 | 68 | 0,18 | 0,04 | 0,1 | 10 | 7,9 | 620 |
| - Del New River | 2,3 | 11 | 52 | 0,16 | 0,02 | 0,1 | 5 | 7,7 | 630 |

## 3. FRANCIA

Como país representante más característico de la escuela latina, con una gran tradición en cuanto a aguas minerales se refiere, se expondrá en primer lugar el concepto que de este tipo de aguas tiene en general dicho grupo, para posteriormente hacer un resumen de la legislación y normativa - de los métodos de análisis actualmente en vigor en Francia (1)

El concepto fundamental de aguas minerales es el de su acción fisiológica positiva. El agua mineral es un agua que actúa beneficiosamente, en particular en los casos en que está especialmente indicada, si se consume razonablemente.

Respecto a su composición química y microbiológica y a sus características fisico-químicas, no se puede hablar de normas por muy flexibles que traten de hacerse, ya que se trata de un producto natural cuya composición es la que es, y solo puede exigírsele la estabilidad de la composición química y de las características químicas y fisico-químicas. Las aguas minerales no admiten ningún tratamiento que pueda alterar su composición química y/o biológica. Las únicas excepciones son los tratamientos de desferrización y aireación, aunque en Francia tampoco se admite la gasificación con $CO_2$.

Tampoco se aceptan los tratamientos encaminados a eliminar los gérmenes propios del agua (autótrofos), pues son inofensivos e incluso beneficiosos - para la salud.

(1) Toda la legislación en vigor actualmente en este país, y relativa a -- aguas minerales y termales queda recogida en la publicación nº 1409 del "Jorunal Officiel de la Republique Française" de título "Thermo - Climatisme et eaux minérales".

Uno de los motivos que los países de la escuela latina opone al tratamiento del agua, es que un agua tratada queda exenta de los gérmenes indicadores de contaminación fecal. La desaparición de dichos gérmenes no asegura que en el tratamiento hayan desaparecido otros cuya destrucción exige técnicas y tiempos especiales, caso de los virus. Además los tratamientos pueden modificar la estructura de los componentes de un agua mineral y por consiguiente sus propiedades.

En Francia, el control de la calidad de las aguas destinadas al consumo humano está asegurado por las normas de análisis e inspecciones dictadas y llevadas a cabo por el Ministerio de la Salud Pública y de la Población, en colaboración con el Consejo Superior de Higiene Pública.

## 3.1. Aguas Potables

Disposiciones generales:

Art. 1º Un agua, para ser considerada como potable y poder ser distribuída a una colectividad, debe satisfacer las condiciones siguientes:

1º No contener organismos parásitos o patógenos.

2º No contener, en el caso de un agua que no ha sido tratada, Escherichia coli (en 100 ml. de agua) ni Estreptococos fecales (en 50 ml.de agua), ni Clostridium sulfito reductores (en 20 ml. de agua).

No contener, en el caso de un agua tratada, Escherichia coli (en 100 ml. de agua), ni Estreptococos fecales (en 50 ml. de agua). La presencia, en pequeño número, de Clostridium sulfito reductores, es tolerable en un agua tratada y no implica por ello la no potabilidad del agua.

3º No presentar coloración que sobrepase las 20 unidades (escala colorimétrica de platino-cobalto) ni una turbidez superior a 15 gotas de solución alcohólica de goma arábiga al 1/1000 en período normal de explotación.

A veces, en circunstancias excepcionales y por un tiempo limitado, puede tolerarse que llegue a 30 gotas de goma (en 50 mililitros de agua ópticamente nula (vacía).

4º No tener un poder de colmatación, debido a los elementos en - suspensión superior a 0,1 y no contener algas u otros elementos del mismo estilo.

5º No presentar índices químicos de polución ni de concentraciones en sustancias tóxicas o indeseables superiores a las que se fijan a continuación:

| | Concentraciones límites (en mg. por litro) |
|---|---|
| Plomo (en Pb) ..... | 0,1 |
| Selenio (en Se) ..... | 0,05 |
| Fluoruros (en F) ..... | 1,0 |
| Arsénico (en As) ..... | 0,05 |
| Cromo hexavalente ..... | Dosis inferiores al umbral de determinación analítica. |
| Cianuros ..... | |
| Cobre (en Cu) ..... | 1,0 |
| Hierro (en Fe) ..... | 0,3 total = 0,2 de Fe y 0,1 de Mn. |
| Manganeso (en Mn) ..... | |
| Zinc (en Zn) ..... | 5,0 |
| Compuestos fenólicos (en - fenol) ..... | nada |

6º La mineralización total no debe exceder de los 2 gramos por litro.

Por otra parte, el agua no debe presentar ni olor ni sabor desagradables.

Art. 2º Cuando no se hace uso del agua de distribución pública respondiendo a las características definidas en el artículo 1º, el agua utilizada en la preparación o la conservación de alimentos y que no sufrirá en el curso de esas operaciones una esterilización de cualquier naturaleza que ésta sea, deberá si fuera necesario ser previamente desinfectada por un procedimiento aprobado por el Consejo Superior de Higiene Pública de Francia, de manera que presente los caracteres bacteriológicos del agua potable definidos en el artículo 1º.

Además de esto, no deberá contener sustancias tóxicas en dosis superiores a las fijadas a continuación:

| | Concentraciones límites (en mg. por litro) |
|---|---|
| Plomo (en Pb) | 0,1 |
| Selenio (en Se) | 0,05 |
| Fluoruros (en F) | 1,0 |
| Arsénico (en As) | 0,05 |
| Cromo hexavalente | Dosis inferiores al umbral de determinación analítica. |
| Cianuros | |

Art. 3º El agua destinada a la bebida conservada y servida en botellas u otros recipientes con la autorización prevista en el artículo L-24 del Código de la Salud Pública, deberá responder a las siguientes características:

1º No contener parásitos o gérmenes patógenos.

2º No contener Escherichia coli en 100 ml. de agua, ni Estreptococos fecales en 50 ml. de agua, ni Clostridium sulfito reductores en 20 ml. de agua.

3º No presentar olor ni sabor desagradables.

4º No contener algas ni elementos semejantes.

5º No presentar coloración superior a 5 unidades (escala colorimétrica platino-cobalto), ni turbidez superior a 5 gotas de masilla ("mastic") (en 50 mililitros de agua ópticamente nula).

6º No presentar índices químicos de polución ni concentraciones en sustancias tóxicas o indeseables superiores a las que se fijan a continuación (en mg/e):

| | |
|---|---|
| Plomo (en Pb) ..... | 0,1 |
| Selenio (en Se) ..... | 0,05 |
| Fluoruros (en F) ..... | 1,0 |
| Arsénico (en As) ..... | 0,05 |
| Cromo hexavalente ..... | Dosis inferiores al umbral de determinación analítica. |
| Cianuros ..... | |
| Nitratos (en Nitrógeno) ..... | 10,0 |
| Cobre (en Cu) ..... | 1,0 |
| Hierro (en Fe) ..... | 0,1 |

| | |
|---|---|
| Manganeso(en Mn) ..... | 0,05 |
| Zinc (en Zn) ..... | 5,0 |
| Compuestos fenólicos (en fenol) ..... | nada |

Finalmente, la mineralización total no deberá exceder de 2 gramos por litro.

## 3.2. Normativa Francesa.

Existen normas francesas (N.F.), editadas por la Asociación Francesa de Normalización (AFNOR), y referidas a los métodos analíticos encaminados a determinar las características de un agua. A continuación se enumeran las características más importantes que determinan, así como su número de referencia:

- Preparación de muestras: Precauciones a tomar para efectuar, conservar y tratar las muestras (NF T 90-100).
- Medida electrométrica del pH con electrodo de vidrio (NF T 90-008).
- Determinación de la resistividad, o de la conductividad eléctrica. (NF T 90-031).
- Determinación de materias en suspensión. (Norma experimental T 90-105).
- Determinación de la demanda bioquímica en oxígeno. (Norma experimental T 90-103).
- Medida del oxígeno disuelto (NF T 90-106).
- Tabla de solubilidad del oxígeno en el agua (NF T 90-032).
- Medida gravimétrica de los iones potasio (NF T 90-020).
- Medida de los iones sodio (NF T 90-019).
- Medida gravimétrica del calcio (NF T 90-016).
- Medida del magnesio (NF T 90-005).

- Medida del nitrógeno amoniacal (NF T 90-015).
- Medida de los nitritos (NF T 90-013).
- Medida de los nitratos (NF T 90-012).
- Medida de los iones cloro (NF T 90-014).
- Medida de los iones sulfato (NF T 90-009).
- Medida espectrofotométrica del fluor (NF T 90-004).
- Medida colorimétrica del plomo (NF T 90-028).
- Medida espectrofotométrica del cobre (NF T 90-022) y medida espectrofotométrica del cobre cuando los contenidos son muy pequeños (NF T 90-022, suplemento).
- Medida colorimétrica del hierro (NF T 90-017).
- Medida espectrofotométrica del manganeso (NF T 90-024).
- Guía general para la expresión de resultados (NF T 90-000).
- Medida del color, olor y sabor (NF T 90-002).
- Medida colorimétrica del pH (NF T 90-006).
- Medida de la sílice (NF T 90-007).
- Medida colorimétrica de contenidos pequeños de oxígeno libre (NF T 90-010). Método de la ortotolidina.
- Medida del anhídrido carbónico (NF T 90-011).
- Medida del oxígeno cedido por el permanganato de potasio (NF T 90-018).
- Medida fotométrica del yodo (NF T 90-021).

- Examen general de metales pesados (NF T 90-027).
- Determinación de los resíduos secos, residuo calcinado y del residuo sulfatado (NF T 90-029).
- Determinación del poder de colmatación (NF T 90-030).
- Determinación de la demanda química de oxígeno (Método del dicromato de potasio) (NF T 90-101).
- Medida espectrofotométrica del selenio (NF T 90-025).
- Medida del arsénico (T 90-026). Norma experimental.
- Medida espectrofotométrica de los ortofosfatos y de los polifosfatos (NF T 90-023).
- Medida de los fenoles. Norma experimental (T 90-204).
- Medida de los cianuros totales. Norma experimental (T 90-107).

## 4. ESTADOS UNIDOS

Aunque en algunas ocasiones, diferentes departamentos de sanidad pública han difundido normas que rigen la calidad del agua pública que se encuentra bajo su jurisdicción, las únicas normas aplicables en toda la nación son las establecidas por el "National Technical Advisory -- Committee" de Criterios sobre la Calidad del Agua (Water Quality Criteria) y por el Servicio de Sanidad Pública de Estados Unidos (U. S. Public Health Service).

En el cuadro nº II. 4. 1. se recogen los criterios seguidos para el agua de superficie destinada al abstecimiento público, y en el cuadro nº II. 4. 2. - las normas químicas del agua destinada a la bebida.

CUADRO Nº II. 4. 1.

## AGUA DE SUPERFICIE PARA ABASTECIMIENTO PUBLICO

| CONSTITUYENTE O CARACTERISTICA | LIMITES PERMISIBLES [a] | LIMITES DESEABLES [b] |
|---|---|---|
| Características físicas | | |
| Color (unidades de color) | 75 | < 10 |
| Componentes químicos inorgánicos | (mg/l) | (mg/l) |
| Amoniaco | 0,5 (como N) | < 0,01 |
| Arsénico | 0,05 | Ausente |
| Bario | 1,0 | Ausente |
| Boro | 1,0 | Ausente |
| Cadmio | 0,01 | Ausente |
| Cloruro | 250 | < 25 |
| Cromo Hexavalente | 0,05 | Ausente |
| Cobre | 1,0 | Virtualmente ausente |
| Oxígeno disuelto | 4 (media mensual)<br>3 (muestra individ) | Próximo a la saturación |
| Hierro (Filtrable) | 0,3 | Virtualmente ausente |
| Plomo | 0,05 | Ausente |
| Manganeso (Filtrable) | 0,05 | Ausente |
| Nitratos + Nitritos | 10 (como N) | Virtualmente ausente |
| pH | 6 a 8,5 | Variable |
| Selenio | 0,01 | Ausente |
| Plata | 0,05 | Ausente |
| Sulfato | 250 | < 50 |
| Total de sólidos disueltos (residuo filtrable) | 500 | < 200 |
| Ión uranilo | 5 | Ausente |
| Zinc | 5 | Virtualmente ausente |
| Componentes químicos orgánicos * | | |
| Carbón extraíble por cloroformo(CCE) | 0,5 | < 0,04 |
| Cianuro | 0,20 | Ausente |
| Sustancias activas al azul de metileno | 0,5 | Virtualmente ausente |
| Aceites y grasas | Virtualmente ausente | Ausente |
| Fenoles | 0,001 | Ausente |
| Radioactividad | (pc/l) | |
| Beta total | 1.000 | < 100 |
| Radio - 226 | 3 | < 1 |
| Estroncio - 90 | 10 | < 2 |

* También figuran en este apartado los persticidasy herbicidas, cuyos límites permisibles son muy variables según su naturaleza, aunque siempre es deseable su ausencia total.

a) Límite permisible: Se refiere a las características y concentraciones de sustancias en las aguas superficiales sin tratar que después de su depuración o tratamiento permiten la obtención de un agua que se ajuste a los límites de las aguas de bebida.

b) Límite deseable: Se refiere a las características y concentraciones de sustancias en las aguas superficiales sin tratar que representan un agua de alta calidad en todos los aspectos para su uso en el abastecimiento público. El agua que reuna esos criterios se puede someter a tratamiento con un mayor factor de seguridad y menor coste que si el agua cumple los límites permisibles.

CUADRO Nº II. 4. 2.

## STANDARS QUIMICOS PARA EL AGUA DE BEBIDA

Clase A : Concentraciones máximas permisibles donde se puede disponer de otros abastecimientos más convenientes.

| SUBSTANCIA | CONCENTRACION en mg/l |
|---|---|
| Sulfonato de alkil benceno | 0,5 |
| Arsénico (As) | 0,01 |
| Cloruro (Cl) | 250 |
| Cobre (Cu) | 1 |
| Carbón extraíble por cloroformo (CCE) | 0,2 |
| Cianuro (CN) | 0,01 |
| Hierro (Fe) | 0,3 |
| Manganeso (Mn) | 0,05 |
| Nitrato[a] ($NO_3$) | 45 |
| Fenoles | 0,001 |
| Sulfato ($SO_4$) | 250 |
| Sólidos totales disueltos | 500 |
| Zinc (Zn) | 5 |

Clase B : Concentraciones máximas que constituirán razones para un rechazo total del abastecimiento.

| SUBSTANCIA | CONCENTRACION en mg/l |
|---|---|
| Arsénico (As) | 0,05 |
| Bario (Ba) | 1,0 |
| Cadmio (Cd) | 0,01 |
| Cromo hexavalente ($Cr^{+6}$) | 0,05 |
| Cianuro (CN) | 0,2 |
| Fluoruro (F) | 0,6 a 1,7[b] |
| Plomo (Pb) | 0,05 |
| Silenio (Se) | 0,01 |
| Plata (Ag) | 0,05 |

a) En zonas en las que el contenido de nitrato del agua es superior a la concentración que figura en el cuadro, habrá que advertir públicamente de los peligros que puede acarrear el uso de ese agua en la alimentación infantil.

b) Varia con la temperatura del agua.

En los Estados Unidos los métodos analíticos más ampliamente aceptados para la determinación de las características físicas del agua asi como sus contenidos en constituyentes inorgánicos no metálicos; en -- constituyentes orgánicos; en metales; en radioactividad; análisis biológicos, microbiológicos, y cuantos aspectos están relacionados con estos temas están recogidos en los llamados "Standard Methods" que preparan y publican conjuntamente la American Public Health Association (APHA), la American Water Works Association (AWWA) y la Water Pollution Control Federation (WPCF) y que se toman en muchos países como método a seguir e incluso un gran número de ellos están recomendados por organismos internacionales como la Organización Mundial de la Salud, para la realización de los análisis del agua.

Los métodos recogidos en "Standard Methods" se clasifican en dos categorias: Aquellos que han sido estudiados extensamente y aceptados como aplicables dentro de los límites de sensibilidad, precisión y exactitud que se indican en cada uno de ellos y aquellos otros que bajo el nombre de "tentativa" recogen métodos que están todavía en periodo de investigación y no están lo suficientemente experimentados para poder -- ser considerados como standard.

La "American Society for Testing and Matenals" (ASTM), fundada en 1898, es una organización científica y técnica creada para el desarrollo de normas sobre las características y resultados o rendimientos de materiales, productos, sistemas y servicios asi como también para la promoción de los aspectos relacionados con la ciencia.

Aunque la utilización de las normas ASTM es puramente voluntaria, son tomadas practicamente como normas oficiales debido a que en su redacción se tienen en cuenta los puntos de vista de un amplio grupo de personas y experiencias relacionadas con cada tema tratado.

Las normas ASTM incluyen una parte dedicada al estudio y determinación de todas las características y contenidos del agua, estas normas específicas están recogidas en un libro titulado "Manual de Aguas para Usos Industriales".

## 5. ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD

La O. M. S. admitió en 1969 como agua mineral natural toda agua bacteriológicamente incontaminada, procedente de una fuente subterránea natural o perforada, que contenga por kilogramo, en su origen y después de embotellada, por lo menos 1.000 mg. de sales disueltas o 250 ml. de $CO_2$ libre, así como también que tenga propiedades favorables para la salud, debiendo estar todo ello reconocido oficialmente por la autoridad pertinente.

En las Normas Internacionales para el agua potable, publicadas por la OMS en 1972, se examinan los análisis bacteriológicos, virológicos, biológicos, radiológicos, físicos y químicos a los que deben someterse las aguas para poder ser consideradas como potables de acuerdo con unos valores límites y poder ser así consumidas sin ningún peligro para la salud. Las recomendaciones que sobre la calidad química y bacteriológica se dictan en estas Normas deben aplicarse cualquiera que sea la fuente original del agua, teniendo en cuenta que las normas y métodos de laboratorio estudiados no tienen ni pueden tener carácter definitivo debido a la continua evolución que experimenta este campo de la investigación.

En este apartado se van a resumir únicamente las normas que sobre análisis radiológicos, análisis químicos y análisis físicos ha propuesto la O. M. S. a sus Estados Miembros con el fin de proporcionar orientaciones técnicas a las administraciones sanitarias que deseen revisar y modernizar sus reglamentos sobre inspección de la calidad del agua.

A) Los valores máximos de radiactividad propuestos por la O. M. S. y basados en las recomendaciones de la Comisión Internacional de Protección Radiológica son los siguientes:

- Radiactividad alfa global: 3 pCi/l
- Radiactividad beta global: 30 pCi/l

Estos valores son aplicables al promedio de todas las mediciones de radiactividad efectuadas durante un período de 3 meses y se han obtenido a partir de las concentraciones máximas admisibles en agua - (MPCw) para la exposición profesional a los distintos núclidos, multiplicando las cifras de exposición gonadal o de todo el organismo por el factor 1/100. En caso de contaminación radiactiva considerable se debe realizar un análisis radiológico de muestras separadas, de agua y se investigará también de forma inmediata, toda muestra que dé cifras muy altas.

La normativa referente a los análisis físicos y químicos queda dividida en varias partes según se trate de la determinación cualitativa y cuantitativa de sustancias químicas tóxicas; de plaguicidas, especialmente insecticidas, herbicidas y fungicidas; de sustancias químicas especiales que pueden afectar a la salud y por último el aspecto concerniente a las características que influyen sobre la idoneidad del - agua para usos domésticos.

B) En el cuadro siguiente, cuadro nº II. 5. 1. figuran las concentraciones máximas recomendadas para las sustancias consideradas como tóxicas así como los métodos que se pueden utilizar para su valoración.

CUADRO Nº II. 5. 1.

## LIMITES PROVISIONALES PARA LAS SUSTANCIAS TOXICAS EN EL AGUA

| Sustancia | Concentración Máxima | Métodos de Valoración |
|---|---|---|
| Arsénico (en As) | 0, 05 mg/l | a) Polarografía<br>b) Espectrofotometría de absorción atómica<br>c) Con generador de Gutzeit |
| Cadmio (en Cd) | 0, 01 mg/l | Método de la ditizona |
| Cianuro (en CN) | 0, 05 mg/l | a) Titulación con nitrato de plata en una solución amoniacal diluída, con difenilcarbacida como indicador de absorción.<br>b) Colorimetría: transformación del cianuro en cloruro o en bromuro de cianógeno, y unión con un compuesto aminado aromático, como la dimedona, la pirazolona o el ácido sulfanílico.<br>c) Colorimetría: el sulfuro de amonio amarillo, en solución ligeramente alcalina, transforma el cianuro en tiocianato y éste reacciona cuantitativamente con el hierro férrico para formar tiocianato férrico, de color rojo. |
| Mercurio total (en Hg) | 0, 001 mg/l | Análisis por activación neutrónica.<br>Absorción atómica. |
| Plomo (en Pb) | 0, 1 mg/l | a) Polarografía<br>b) Espectrofotometría por absorción atómica<br>c) Colorimetría |
| Selenio (en Se) | 0, 01 mg/l | Colorimetría con solución de goma arábiga, clorhidrato de hidroxilamina, anhídrido sulfuroso, y ácido bromhídrico concentrado. |

Los valores expuestos están basados en el supuesto de una ingestión diaria media de 2, 5 litros de agua por un hombre de 70 kg de peso - pues los límites de esas sustancias deben establecerse en relación con la cantidad de agua que se consume diariamente y en algunos casos también en la posibilidad de que entren al organismo procedentes de otras fuentes.

Además de las sustancias enumeradas en el cuadro anterior, hay - otras como el bario, berilio, cobalto, molibdeno, estaño, nitrilotriacetato, tiocianato, uranio y vanadio, que pueden considerarse como tóxicas, pero para las cuales la O. M. S. no se ha pronunciado en fijar límites de concentración por el momento, al desconocer los datos necesarios para ello.

C) Los plaguicidas son objeto constante de investigación en las reuniones que mantienen los expertos de la O. M. S. El concepto de ingesta diaria admisible (IDA) sirve de norma para la evaluación toxicológica de los residuos de plaguicidas, pero también hay que tener en - cuenta otros posibles factores de contaminación.

En general la contaminación de las aguas subterráneas o superficiales con plaguicidas puede ser consecuencia de una aplicación directa intencional, de la descarga de efluentes industriales o de residuos - de líquidos para rociamiento, de la contaminación accidental de una fuente de superficie, o de la percolación o lixiviación por la lluvia - de terrenos agrícolas tratados.

Como norma a seguir, hay que evitar en todo lo posible esa contaminación ampliando las medidas de protección en las zonas de captación, en las corrientes que se utilizan para el abastecimiento de agua y en las fuentes subterráneas. Antes de proponer límites admisibles para los residuos de plaguicidas en el agua potable hay que saber en qué condiciones desaparecen esos residuos de la fuente de agua y cual es la eficacia de los métodos de depuración.

D) La O. M. S. califica como sustancias químicas que pueden ser nocivas para la salud, los fluoruros los nitratos y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Al evaluar la salubridad del agua en relación con la concentración de fluoruros, debe considerarse sobre todo la cantidad de éstos que ingiere diariamente el individuo, teniendo en cuenta que los fluoruros son componentes esenciales del agua potable para prevenir enfermedades tales como la caries dental. En el cuadro nº II. 5. 2. se exponen los límites recomendados para la concentración de fluoruros (expresada en F) en el agua potable en varias series de promedios anuales de temperaturas máximas diarias del aire.

Para la aplicación de este cuadro es necesario utilizar temperaturas basadas en datos obtenidos durante un período mínimo de 5 años.

CUADRO Nº II. 5. 2.

## CONCENTRACIONES DE FLUORUROS RECOMENDADAS PARA EL AGUA POTABLE

| Promedio anual de temperaturas máximas del aire, en º C | Límites recomendados para los fluoruros (en F) (mg/l) | |
|---|---|---|
| | Inferior | Superior |
| 10,0 - 12,0 | 0,9 | 1,7 |
| 12,1 - 14,6 | 0,8 | 1,5 |
| 14,7 - 17,6 | 0,8 | 1,3 |
| 17,7 - 21,4 | 0,7 | 1,2 |
| 21,5 - 26,2 | 0,7 | 1,0 |
| 26,3 - 32,6 | 0,6 | 0,8 |

Los métodos recomendados para valorar los fluoruros en el agua son los siguientes:

a) Colorimetría con reactivo de circonio-alizarina (destilando la muestra o eliminando el color, la turbidez, el cloro y los fosfatos, antes del análisis).

b) Método electroquímico, con el electrodo de Orion

c) Método colorimétrico SPADNS.

La concentración de los nitratos en el agua no debe sobrepasar los 45 mg/l (en $NO_3$) por el peligro que supone su reducción a nitritos que pueden provocar enfermedades en el cuerpo humano. Para la valoración de nitratos en el agua se han recomendado los siguientes métodos:

a) Método del ácido fenoldisulfónico
b) Método de la brucina
c) Reducción con un elemento cinc-cobre seguida de pasterización, directamente o después de la destilación.
d) Método del ácido salicílico

Debido a la acción carcinógena de algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos, su presencia en el agua en concentraciones superiores a 0,2 mg/l suponen un peligro evidente para el hombre. La concentración anteriormente mencionada no deben sobrepasarla los siguientes seis compuestos representativos del grupo fluoranteno; 3-4 benzofluoranteno; 11-12 benzofluoranteno; 3-4 benzopireno; 1-12 benzoperileno y el indeno.

Dicha concentración puede medirse valiéndose de un método de extracción líquido-líquido modificado.

E) Las denominadas sustancias y propiedades químicas que influyen sobre la aceptabilidad del agua, son aquellas que sin poner en peligro la salud de las personas que la utilizan, pueden influir sobre su aceptabilidad para el consumo doméstico. En el cuadro nº II. 5. 3. se recogen esas sustancias y propiedades, concentraciones admisibles y deseables, métodos de valoración e inconvenientes que su presencia pueda tener.

F) Finalmente se incluyen en el cuadro nº II. 5. 4. el conjunto de pruebas que normalmente se utilizan para determinar los carácteres físicos, químicos y organolépticos del agua, indicando los métodos que con tal fin recomienda la Organización Mundial de la Salud.

CUADRO Nº II. 5. 3.

SUSTANCIAS Y PROPIEDADES QUIMICAS QUE INFLUYEN SOBRE LA ACEPTABILIDAD DEL AGUA PARA USOS DOMESTICOS

| Sustancia o propiedad | Inconvenientes que puede tener | Concentración máxima deseable | Concentración máxima admisible | Métodos de valoración |
|---|---|---|---|---|
| Sustancias decolorantes | Coloración | 5 unidades(1) | 50 unidades(1) | a) Comparación con los patrones platino-cobalto.<br>b) Comparación con discos de cristal normalizados. |
| Sustancias olorosas | Olores | Ninguna | Ninguna | Pruebas en frío y en caliente.<br>Pruebas en diversas diluciones. |
| Sustancias que dan sabor | Sabores | Ninguna | Ninguna | Prueba a una temperatura mínima de 16º C y a diversas diluciones. |
| Materias en suspensión | Turbidez<br>Posible irritación gastrointestinal | 5 unidades(2) | 25 unidades(2) | a) Métodos turbidimétricos, visuales o fotoeléctricos.<br>b) Comparación con patrones embotellados. |
| Sólidos totales | Sabores<br>Irritación gastrointestinal | 500 mg/l | 1.500 mg/l | Gravimetría, después de la evaporación y desecación. |
| pH | Sabores<br>Corrosión | 7,0 a 8,5 | 6,5 a 9,2 | a) Con un potenciómetro de electrodos de vidrio.<br>b) Comparación con soluciones indicadoras; útiles para valoraciones preliminares en campaña. |
| Detergentes aniónicos(3) | Sabor y espuma | 0,2 mg/l | 1,0 mg/l | Extracción con azul de metileno. |
| Aceite mineral | Sabor y olor despues de la cloración | 0,01 mg/l | 0,30 mg/l | Cromatografía gaseosa. |
| Compuestos fenólicos (en fenol) | Sabor, sobre todo en aguas cloradas | 0,001 mg/l | 0,002 mg/l | Colorimetría, de preferencia tras destilación:<br>a) Con ácido sulfanílico diazotado.<br>b) Método del indofenol.<br>c) Método de las 4-aminoantipirina.<br>d) Con p-nitroanilina. |
| Dureza total | Depósito excesivo de incrustaciones | 2 mEq/l de(4) (5)<br>(100 mg/l $CaCO_3$) | 10 mEq/l<br>(500 mg/l $CaCO_3$) | a) Método del versenato (EDTA) con negro Eriochrome T como indicador.<br>b) Por cálculo a partir del calcio, del magnesio o de otros cationes productores de dureza si se hallan en cantidades considerables. |

(Cont.)

| Sustancia o propiedad | Inconvenientes que puede tener | Concentración máxima deseable | Concentración máxima admisible | Métodos de valoración |
|---|---|---|---|---|
| Calcio (en Ca) | Formación excesiva de incrustaciones | 75 mg/l | 200 mg/l | a) Método del versenato (EDTA) con murexida como indicador.<br>b) Método volumétrico. Se precipita el calcio en forma de oxalato, se disuelve en ácido sulfúrico y se titula con una solución normal de permanganato potásico.<br>c) Gravimetría: se precipita el calcio con oxalato de amonio. Se calcina y se pesa el óxido de calcio.<br>d) Espectrofotometría por absorción atómica. |
| Cloruros (en Cl) | Sabor; corrosión en las conducciones de agua caliente | 200 mg/l | 600 mg/l | a) Titulación con solución normal de nitrato de plata e indicador de cromato de potasio.<br>b) Colorimetría.<br>c) Titulación con nitrato mercúrico a un pH 3,1 aproximadamente. Como indicadores se utilizan la difenilcarbazona y el azul de bromofenol. |
| Cobre (en Cu) | Gusto astringente; coloración y corrosión de las tuberías, conexiones y utensilios | 0,05 mg/l | 1,5 mg/l | Espectrofotometría de absorción atómica.<br>b) Colorimetría con dietil-ditiocarbamato.<br>c) Método del cupretol.<br>d) Método de la batocuproína. |
| Hierro (total, en Fe) | Sabor; coloración; depósitos y proliferación de ferrobacterias; turbidez | 0,1 mg/l | 1,0 mg/l | Colorimetría:<br>a) Método de la fenantrolina.<br>b) Método del tiocianato.<br>c) Método de bipiridil.<br>d) Reducción de sales férricas y formación de un complejo hierro-dimetilglioxima.<br>e) Método del ácido tioglicólico. |
| Magnesio (en Mg) | Dureza; sabor; irritación gastrointestinal en presencia de sulfato | 30 mg/l o menos si hay 250 mg/l de sulfato; si la concentración de sulfato es inferior, pueden permitirse hasta 150 mg/l de magnesio | 150 mg/l | a) Método del versenato (EDTA). Se precipita el calcio en forma de oxalato y se titula el magnesio en el sobrenadante, utilizando como indicador negro de Eriochrome T.<br>b) Espectrofotometría, con amarillo de titanio.<br>c) Espectrofotometría de absorción atómica. |

(Cont.)

| Sustancia o propiedad | Inconvenientes que puede tener | Concentración máxima deseable | Concentración máxima admisible | Métodos de valoración |
|---|---|---|---|---|
| Manganeso (en Mn) | Sabor; coloración; depósitos en las tuberías; turbidez | 0,05 mg/l | 0,5 mg/l | Colorimetría:<br>a) Método del persulfato<br>b) Método del periodato<br>c) Espectrofotometría de absorción atómica |
| Sulfato (en $SO_4$) | Irritación gastrointestinal cuando hay magnesio o sodio | 200 mg/l | 400 mg/l | a) Método del versenato (EDTA)<br>b) Gravimetría, peso en sulfato de bario |
| Zinc (en Zn) | Sabor astringente; depósitos opalinos y arenosos | 5,0 mg/l | 15 mg/l | a) Colorimetría con reactivo de ditizona<br>b) Microtitulación con ferrocianuro de potasio<br>c) Espectrofotometría de absorción atómica |

(1) De la escala platino-cobalto.

(2) Unidades de turbidez.

(3) En los distintos países se utilizan diferentes sustancias de referencia.

(4) Si la dureza es muy inferior, el agua puede tener otros inconvenientes como, por ejemplo, la disolución de los metales pesados de las tuberías.

(5) 1 mEq/l de ión productor de dureza = 50 mg $CaCO_3$/l = 5,0 grados franceses de dureza = 2,8 (aproximadamente) grados alemanes de dureza = 3,5 (aproximadamente) grados ingleses de dureza.

CUADRO Nº II. 5. 4.

METODOS DE EXAMEN DE LAS PROPIEDADES FISICAS, QUIMICAS Y ORGANOLEPTICAS DEL AGUA*

| Sustancia o prueba | Métodos de valoración | Expresión de los resultados |
|---|---|---|
| Materia orgánica (capacidad oxidativa) | Se recomienda un método a base de permanganato de potasio en medio ácido a 100º C en baño de maria durante 30 minutos. En algunos países se practica la prueba en medio ácido calentando la muestra a 100º C durante 10 ó 20 minutos, o se trabaja en medio alcalino. También se practica la prueba en medio ácido a 27º C durante cuatro horas. | Cantidad de oxígeno consumido en mg/l. Deben especificarse el tiempo y la temperatura de la prueba.(1) |
| Nitrógeno albuminoide | Se agrega una solución alcalina de permanganato al agua que queda en el matraz de destilación después de haberse destilado el amoniaco libre (véase después). Se toman porciones del destilado. Se nessleriza y se compara con los patrones. | N en mg/l |
| Nitrito | a) Colorimetría con ácido sulfanilico y clorhídrato de naftilamina o naftilamina.<br>b) Método con 1-naftilamina-7-ácido sulfónico. | $NO_2$ en mg/l |
| Amoniaco | a) Nesslerización tras destilación.<br>b) Nesslerización directa.<br>c) Nesslerización después de tratamiento con sulfato de zinc e hidróxido de sodio. | $NH_4$ en mg/l |
| Fosfato y ortofosfato (2) | a) Colorimetría con molibdato de amonio y cloruro estannoso o con hoja de estaño.<br>b) Colorimetria con molibdato de amonio y ácido aminofaftolsulfónico.<br>c) Método del fosfomolibdato de vanadio.<br>d) Método de Murphy y Riley.<br>e) Método de Edwards, Molof y Schneeman. | $PO_4$ en mg/l |
| Ortofosfato y polifosfato | Método del fosfomolibdato de vanadio. | $PO_4$ en mg/l |
| Fosfato total, ortofosfato y polifosfato | Se hierve con ácido concentrado, se neutraliza y se opera como en a) o en b). | $PO_4$ en mg/l |

(cont).

| Sustancia o prueba | Métodos de valoración | Expresión de los resultados |
|---|---|---|
| Cloro residual | Hay que valorar el cloro residual libre y total.<br>Métodos:<br>a) Ortotolidina y arsenito. Este método permite valorar el cloro libre residual y la coloración por sustancias extrañas.(2)<br>b) Ortotolidina en solución ácida.(3) - Con este método se pueden valorar el cloro residual libre y el cloro residual total.<br>c) Dietil-p-fenilenodiamina (DPD).<br>d) Decoloración del naranja de metilo para determinar el cloro residual libre.<br>e) Titulación amperométrica para el - cloro residual libre y el cloro residual combinado.<br>f) Titulación yodométrica del cloro residual total, | $Cl_2$ en mg/l |
| Temperatura (medida en el momento de tomar la muestra) | - | Con aproximaciones hasta décimas de ºC |
| Conductividad eléctrica (o resistencia específica) | Con el puente de conductividad a 20ºC. | Se registran en S/cm (o M$\Omega$/cm)(4) |
| Alcalinidad total(5) | Titulación con ácido sulfúrico o ácido clorhídrico normales y fenolftaleína y naranja de metilo como indicadores. | mEg/l (es decir, ml N ácido/l)<br>o mg/l $CaCO_2$ |
| Bicarbonatos | a) Se calculan a partir de la alcalinidad.<br>b) Se calculan a partir del pH y del anhídrido carbónico total.<br>c) Se determinan por nomografia a partir de la temperatura, del pH y de los sólidos totales. | $HCO_3$ en mg/l |
| Carbonatos | a) Se calculan a partir de la alcalinidad.<br>b) Por titulación con ácido clorhídrico normal con o sin adición de solución de cloruro de bario.<br>c) Se calculan a partir del pH y del anhídridro carbónico total.<br>d) Por nomografía a partir de la temperatura, del pH y de los sólidos totales. | $CO_2$ en mg/l |

(cont)

| Sustancia o prueba | Métodos de Valoración | Expresión de los resultados |
|---|---|---|
| Ion oxidrilo | a) Se calculan a partir de la alcalinidad.<br>b) Por titulación con ácidos sulfúrico o clorhídrico normales, con cloruro de estroncio y fenolftaleína como indicador (véase también Dickinson.<br>c) Por nomografia, a partir de la temperatura, el pH y los sólidos totales. | OH en mg/l |
| Anhídrido carbónico libre | a) Titulación con carbonato de sodio, con fenolftaleína como indicador.<br>b) Para el anhídrido carbónico agresivo en aguas duras: pruebas del mármol, con polvo de carbonato cálcico. | $CO_2$ en mg/l |
| Oxígeno disuelto | a) Método electrométrico.<br>b) Método de Winkler o una de sus modificaciones. | Os en mg/l |
| Aluminio | a) Colorimetría, con aluminon (sal amónica del ácido aurin-tricarboxilico).<br>b) Colorimetría, con solución de hematoxilina. | Al en mg/l |
| Cromo (hexavalente) | a) Método de espectrofotometria de absorción atómica, con valoración del cromo total.<br>b) Colorimetría, | Cr en mg/l (hexavalente) |
| Plata | a) Espectrografía.<br>b) Colorimetría con ditizona. | Ag en mg/l |
| Sodio | Espectrofotometria de llama con una serie de patrones. | Na en mg/l |
| Potasio | a) Espectrofotometria de llama con una serie de patrones.<br>b) Colorimetria, con nitrito de sodio y cobalto, ácido sulfúrico y bicromato de potasio. | K en mg/l |
| Sílice total | a) Colorimetria o espectrofotometria a base del color amarillo obtenido por la formación de silicomolibdato de amonio.<br>b) Gravimetría, con ácido clorhídrico o ácido clorhídrico y ácido perclórico. | $SiO_2$ en mg/l |
| Acido sulfhídrico | Colorimetria con p-aminodimetilanilina y - cloruro férrico. | $H_2S$ en mg/l |

x Cuando se encuentran variaciones importantes en las cantidades de materia orgánica, nitrógeno albuminoide, nitrito, amoniaco y fosfato, así como en las concentraciones de nitrato y de cloruro, debe pensarse en la posibilidad de una contaminación.

(1) También es importante la concentración de las soluciones. Si se quiere que los resultados sean comparables, es necesario utilizar técnicas idénticas.

(2) En la valoración de fosfatos hay que tener en cuenta la posibilidad de que hayan añadido polifosfatos para ablandar el agua. No todos consideran inocias estas sustancias, capaces de eliminar la capa protectora de las tuberias de plomo. Por otra parte, la descarga de grandes cantidades de fosfatos en lagos y rios puede provocar una proliferación excesiva de algas.

(3) En algunos países se ha prohibido la fabricación y empleo de la ortotolidina.

(4) La unidad de conductividad eléctrica del agua, $\mu$S/cm, es la inversa de la unidad de resistencia eléctrica específica del agua, M$\Omega$/cm.

(5) Es conveniente registrar por separado la alcalinidad a la fenolftaleina y la alcalinidad al naranja de metilo, en ml. de ácido normal.