

Determinación de Zinc en muestras de agua de ríos y red de la provincia de San Luis y aguas envasadas

Zinc determination in river and tap water samples of San Luis province and bottled waters

Lic. Antonella de las Mercedes Biasi^{1,2}, Dr. German Alejandro Messina^{3,4}, Dra. Nidia Noemi Gómez^{1,4}

¹Instituto Multidisciplinario de Investigaciones Biológicas de San Luis (IMIBIO-SL), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). ²Facultad de Ciencias de la Salud (FCS), Universidad Nacional de San Luis (UNSL).

³Instituto de Química de San Luis (INQUISAL-SL), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

⁴Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia (FQByF), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), San Luis, Argentina.

Resumen

Introducción. El Zinc (Zn) es un oligoelemento esencial con gran importancia nutricional e indispensable para el crecimiento normal y la reproducción. Su deficiencia produce anomalías fisiológicas y estructurales. Así mismo, ingerido en altas concentraciones produce efectos tóxicos, de allí la importancia de su determinación. El agua puede contribuir significativamente a la ingesta diaria de elementos trazas, entre ellos Zn. En el presente estudio se analizó el aporte de Zn en muestras de aguas de ríos y de red (de suministro público) de la provincia de San Luis y en agua mineral natural envasada, por medio de fluorescencia en fase sólida (FFS).

Materiales y método. La determinación cuantitativa de Zn en muestras de agua y estándares se basó en la complejación del Zn utilizando una mezcla de o-fenantrolina y eosina a pH 7,5. Luego, una microzona de papel de filtro Blue Ribbon se impregna con la mezcla durante 1 minuto (n=6). Posteriormente, los papeles de filtro se secan a temperatura ambiente y se colocan en una celda de cuarzo convencional adaptada para FFS. Los resultados obtenidos fueron comparados con la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente.

Resultados. Las muestras de agua de río analizadas presentaron valores por debajo del límite máximo de Zn recomendado por la Ley Nacional 24051, para la protección de la vida acuática. Las concentraciones de Zn en las muestras de agua de consumo analizadas (de red y envasadas) también estuvieron por debajo de los límites máximos permitidos por el Código Alimentario Argentino y la OMS. Por otro lado, se obtuvo buena concordancia entre las metodologías utilizadas.

Conclusiones. El contenido de Zn de las muestras analizadas se encuentra por debajo de los valores máximos permitidos por los distintos organismos de regulación. Las muestras de agua analizadas no contribuyen a satisfacer la ingesta diaria recomendada y presentan valores considerablemente menores a los encontrados en otras regiones. Finalmente, el método aplicado mostró ser una alternativa rápida y sensible para la determinación de Zn en muestras de agua.

Palabras clave: Zinc, ingesta, agua, deficiencia, FFS.

Abstract

Introduction. Zinc (Zn) is an essential trace element with great nutritional importance and indispensable for normal growth and reproduction. Its deficiency produces physiological and structural abnormalities. Also, if ingested in high concentrations, it produces toxic effects; this is why its determination is very important. Water can contribute significantly to the daily intake of trace elements, including Zn. In this work, Zn concentration was analyzed in river and tap water samples of the province of San Luis and in bottled natural mineral water, by means of solid phase fluorescence (SPF).

Materials and method. The quantitative determination of Zn in water samples and standards was based on the complexation of Zn using a mixture of o-phenanthroline and eosin at pH 7.5. Then, a microzone of Blue Ribbon filter paper was impregnated with the mixture for 1 minute (n=6). After this, the filter papers were dried at room temperature and placed in a conventional quartz cell adapted for SPF. The results obtained were compared with the Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS) technique.

Results. The river water samples analyzed were found below the maximum limit of Zn recommended by National Law 24051 for the protection of aquatic life. The Zn concentrations in the analyzed drinking water samples (tap and bottled water) were also below the maximum limits allowed by the CAA and WHO. Furthermore, a good agreement was obtained between the methodologies used.

Conclusions. The Zn content in analyzed samples was below the maximum values allowed by different regulatory organizations. The water samples analyzed do not contribute to satisfying the recommended daily intake and have considerably lower values than those found in other regions. Finally, the method applied proved to be a fast and sensitive alternative for the determination of Zn in water samples.

Keywords: Zinc, SPF, water, deficiency.

Correspondencia:

Biasi Antonella de las Mercedes:
anto.mbiasi@gmail.com
y Gómez Nidia Noemi gomez:
nidia@gmail.com

Recibido: 05/03/2020. Envío de revisiones al autor: 14/10/2020. Aceptado en su versión corregida: 02/02/2021

Declaración de conflicto de intereses:

los autores no poseen conflicto de interés y han revisado y aceptado la versión final del manuscrito.

Fuente de financiamiento:

Universidad Nacional de San Luis (PROICO 2-2318), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT-2015-2246 y PICT-2013-3092) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Este es un artículo open access licenciado por Creative Commons Atribución/Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Licencia Pública Internacional — CC BY-NC-SA 4.0. Para conocer el alcance de esta licencia, visita <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/legalcode.es>



Publica en LILACS, SciELO y EBSCO

Introducción

El Zinc (Zn) es un oligoelemento esencial con gran importancia nutricional en el organismo humano ya que cumple funciones estructurales, catalíticas y reguladoras en las células. Este ion juega un rol importante en la regulación del crecimiento y diferenciación celular y actúa como cofactor de numerosas metaloenzimas y factores de transcripción. Además, facilita la síntesis del ADN y del ARN e interviene en el metabolismo de las proteínas. Este micronutriente es también crítico para el sistema inmune y para el funcionamiento de varios sistemas hormonales, se puede destacar su acción en el metabolismo de las hormonas sexuales y de insulina (1). Sumado a ello, participa en la función neurocognitiva y modula los sentidos del gusto, olfato y visión (2).

La Academia Nacional de Ciencias (3) establece una cantidad diaria recomendada (*Recommended Dietary Allowance* o RDA por sus siglas en inglés) de consumo de zinc para adultos de 8 mg/día para mujeres y 11 mg/día para hombres. El déficit de este oligoelemento prevalece en las comunidades más necesitadas en forma de deficiencias múltiples asociadas a insuficiencias alimentarias de macronutrientes. En particular, las deficiencias marginales (subclínicas) de micronutrientes afectan a toda la trama social, sin distinción de clases sociales, ni regiones geográficas. La carencia marginal ha sido reconocida como una condición prevalente en diferentes regiones del mundo (4,5). La principal causa de la misma suele radicarse en la ingesta insuficiente de este micronutriente, asociada con una menor biodisponibilidad (6,7). Por otro lado, la ingesta elevada de Zn puede provocar dolor abdominal, náuseas, vómitos y ocasionalmente pancreatitis, especialmente si se acompaña de un aporte inadecuado de cobre, ya que el exceso de Zn compete con el cobre y lo desplaza de vías metabólicas esenciales (8).

El Zn ejerce también funciones esenciales dentro del organismo animal. Las deficiencias o

excesos provocan alteraciones en la fertilidad y productividad de los animales. En este sentido, se ha propuesto internacionalmente un valor guía de 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn en agua para el ganado. Por otro lado, la Ley Nacional 24051 de residuos peligrosos, en el Decreto Reglamentario 831/93 establece que el valor máximo permitido para la protección de la vida acuática es de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ (9).

El agua de bebida puede contribuir significativamente a la ingesta diaria de elementos trazas, entre ellos Zn. El Código Alimentario Argentino (CAA) determina que el agua potable de suministro público, de uso domiciliario y agua mineral natural, deben poseer un contenido de Zn no mayor de 5 mg L^{-1} (10). Sin embargo, al día de hoy, no se ha realizado ningún intento de definir una concentración mínima deseable de sustancias minerales como el Zn en el agua de consumo humano (11).

En Argentina, algunas regiones se caracterizan por la deficiencia de ciertos minerales en el agua. Por otro lado, puede ocurrir contaminación natural del agua con minerales como Zn por el proceso de salinización por contacto con sedimentos salinos o incorporación de sustancias que forman los yacimientos metalíferos (12). Las concentraciones elevadas de Zn en agua se encuentran con frecuencia en ambientes acuáticos urbanos, especialmente aquellos que reciben residuos industriales (13). San Luis, comparada con otras provincias de Argentina, no tiene un gran desarrollo hidrográfico. Los ríos de la provincia nacen en las sierras, en el sector norte del territorio. Los ríos Potrero de los Funes, Volcán, Río Quinto y Trapiche son algunos de los más importantes y se alimentan de vertientes o manantiales y también de las lluvias.

En Argentina, existe poca información sobre el contenido de minerales en comidas y bebidas locales, incluyendo el agua, como así también de los recursos y fuentes naturales de la cual provienen. Cabe destacar que la determinación rutinaria de minerales en líquidos (a niveles traza) es una tarea analítica compleja y costosa.

En el presente estudio se analizó el aporte de Zn en muestras de aguas de ríos y de red (de suministro público) de la provincia de San Luis y en agua mineral natural envasada. Esta información resulta de suma importancia para aportar datos sobre el contenido de este oligoelemento en aguas locales y evaluar los posibles riesgos de deficiencia o toxicidad del mineral en este medio.

Materiales y método

Muestras

Se analizaron muestras de agua de cuatro ríos de la provincia de San Luis: Potrero de los Funes, Volcán, Río Quinto y Trapiche. Se recolectaron muestras de agua superficial, en el cauce de los ríos (en la parte media de la columna de agua, a una profundidad aproximada de 30 cm). Los sitios de muestreo se seleccionaron de acuerdo a las condiciones del lugar, su accesibilidad y las actividades que se desarrollan en la zona circundante al punto de muestreo. También fueron analizadas muestras de agua de red (de suministro público) de cuatro localidades de la provincia de San Luis: San Luis, Juana Koslay, Villa Mercedes y El Trapiche. Las muestras procedentes de aguas de red fueron obtenidas en puntos de la red de distribución comunitaria (grifos de instituciones públicas) y en domicilios particulares, de manera aleatoria, desechando el agua acumulada en la grifería (dejándola correr

por espacio de unos segundos). Además, fueron analizadas muestras de agua mineral natural envasada de 4 marcas comerciales de gran distribución y consumo en el país, obtenidas en diferentes supermercados, ubicados en distintos puntos de la ciudad.

Todas las muestras fueron tomadas en la misma estación del año y recolectadas en botellas de polietileno de alta densidad. Sobre las mismas se realizó la medida de pH (Tabla 1) y posteriormente fueron conservadas en ácido nítrico (HNO₃ 0,2%) y transportadas directamente y sin período de almacenaje al laboratorio para su análisis.

Equipos y reactivos

Los equipos y reactivos utilizados fueron: espectrómetro QE65000 (Ocean Optics, Rochester, NY, USA) acoplado a un láser DPSS de 355 nm (Cobolt Zouk™, USA) operado a 10 mW como fuente de excitación, espectrómetro de masas con ionización por plasma acoplado inductivamente (DRC-e, Perkin Elmer), campana de flujo laminar horizontal (LABSA-MOBILAB), ultrapurificador de agua (Barnsted), balanza analítica digital (TP214, Denver Instruments), analizador de iones (EA940) equipado con un electrodo combinado de vidrio (Orion Research Inc; Cambridge MA), baño de ultrasonido, baño termostático, papel de filtro Blue Ribbon, celdas de cuarzo, ácido nítrico (Merk), peróxido de hidrógeno (Merk), o-fenantrolina, eosina y agua MiliQ.

Tabla 1. Valores de pH en muestras de agua de río, de red y envasadas analizadas

Agua de río		Agua de red		Agua envasada	
Río	pH ± S.D. ^a	Localidad	pH ± S.D. ^a	Nº de muestra	pH ± S.D. ^a
Río Potrero de los Funes	8,05 ± 0,21	San Luis	7,83 ± 0,18	Muestra nº 1	7,27 ± 0,31
Río Volcán	7,91 ± 0,11	Juana Koslay	7,74 ± 0,25	Muestra nº 2	7,09 ± 0,15
Río Quinto	7,75 ± 0,23	Villa Mercedes	7,81 ± 0,09	Muestra nº 3	7,36 ± 0,12
Río Trapiche	7,71 ± 0,16	El Trapiche	7,92 ± 0,14	Muestra nº 4	7,13 ± 0,27

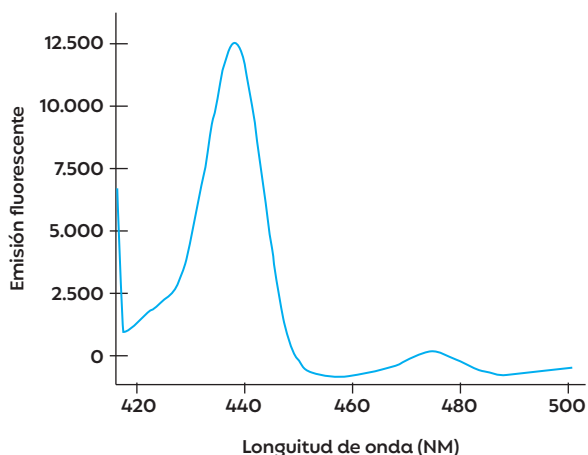
^a Media de seis determinaciones ± S.D.

Técnicas analíticas y valores de referencia

Se implementó un método alternativo para la determinación de Zn; la técnica que se utilizó fue la de fluorescencia en fase sólida (FFS). Dado que la mencionada técnica es nueva y aún no se encuentra validada para este procedimiento, se corroboraron los resultados obtenidos con la metodología tradicional de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés).

Para la determinación cuantitativa de Zn presente en muestras de agua y estándares mediante FFS, se complejó utilizando una mezcla de o-fenantrolina $5,0 \times 10^{-7}$ M y eosina 5×10^{-8} M a pH 7,5 en tampón Tris $5,0 \times 10^{-4}$ M. Luego, se agregó a cada mezcla una microzona de papel de filtro Blue Ribbon (1 cm) y se dejó impregnar en contacto con la mezcla durante 1 min. Posteriormente, los papeles de filtro se secan a temperatura ambiente y se colocan en una celda de cuarzo convencional adaptada para FFS. Finalmente la determinación mediante FFS se realizó utilizando una $\lambda_{\text{ext}} = 355$ nm (excitación) y $\lambda_{\text{em}} = 438$ nm (emisión) (Figura 1). Bajo las condiciones óptimas descritas se llevó a cabo la cuantificación de Zn utilizando soluciones estándar, a fin de obtener la curva de calibración

Figura 1: Fluorescencia en fase sólida del complejo o-fenantrolina /eosina/Zn (II)



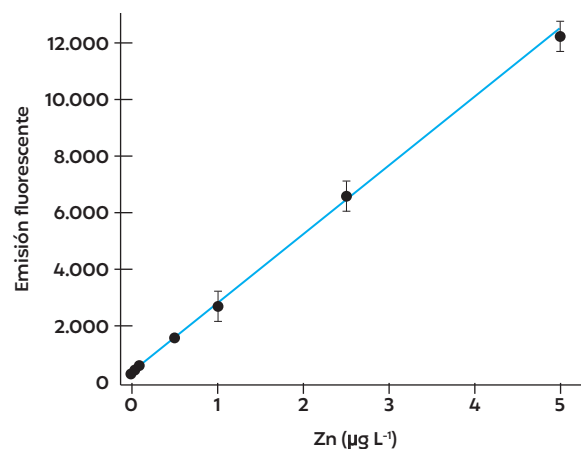
dentro del rango de concentración $1,5 \times 10^{-3}$ a $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 2). La ecuación de regresión lineal obtenida fue $UF = 294,74 + 2433,44 \times CZn$ con un coeficiente de correlación $r = 0,998$. Además, considerando que el límite de detección (LD) es la concentración que da una señal 3,3 veces la desviación estándar del blanco sobre su señal, se calculó el mismo para la detección de Zn, el cual fue de $9 \times 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$.

Además, se evaluó la reproducibilidad intra e inter-ensayo del método. La precisión intra-ensayo se probó con seis mediciones para cada estándar de Zn. Estas series de análisis se repitieron durante tres días consecutivos para estimar la precisión inter-ensayo.

Posteriormente a la determinación de Zn por FFS, se corroboraron los resultados por medio de ICP-MS. Para ello, se realizó la digestión total de las muestras mediante digestión ácida y posteriormente se cuantificaron, previa calibración del instrumental, a través de una solución estándar de cerio (Ce), indio (In), magnesio (Mg) y uranio (U), más bario (Ba).

Se utilizó como valor de referencia para el agua de red y agua envasada el establecido en el CAA y para agua de ríos lo señalado por la Ley Nacional 24051 para la protección de la vida acuática. Por otro lado, para el análisis de los parámetros de precisión/exactitud y reproducibilidad

Figura 2: Curva de calibrado realizada a partir de soluciones estándar Zn (II)



intra e inter ensayo se utilizaron los criterios establecidos por la “Guía Eurachem” (14)

Análisis estadístico

Las muestras fueron analizadas por sextuplicado. Los resultados de ambas metodologías fueron informadas en $\mu\text{g L}^{-1}$ y expresados como valores promedios \pm la desviación estándar (SD, por sus siglas en inglés).

Para las comparaciones entre ambas metodologías analíticas se utilizó t de Student y se consideraron diferencias significativas con $p < 0,05$. Se utilizaron los programas estadísticos Excel, SPSS Statics versión 22 y Microcal Origin versión 6.0.

Aspectos éticos

El presente trabajo no requiere aprobación de un comité de ética, ya que no involucra el estudio con seres humanos.

Resultados

Se determinó la concentración de Zn en muestras de agua de río (Potrero de los Funes, Volcán, Río Quinto y Trapiche), de red (San Luis, Juana Koslay, Villa Mercedes y El Trapche) y agua mineral natural envasada (4 marcas comerciales). Las muestras analizadas de agua de río se encontraron por debajo del límite máximo recomendado de Zn por Ley Nacional 24051 para la protección de la vida acuática ($30 \mu\text{g L}^{-1}$). En todas las muestras analizadas de agua de red y agua envasada, los niveles de Zn se encontraron por debajo del límite máximo recomendado en el CAA ($5000 \mu\text{g L}^{-1}$) Estos resultados se muestran en las Tablas 2, 3 y 4, respectivamente.

Los valores de recuperación obtenidos para las muestras enriquecidas variaron de 98,5% a 103,5%, con coeficientes de variación (CV) menores a 4,65%, lo que indicó que el método propuesto tiene adecuada precisión y exactitud para la detección cuantitativa de Zn en muestras de agua (14). Los resultados obtenidos de reproducibilidad intra e inter-ensayo del método expresados en su media

Tabla 2. Determinación de Zn en muestras de agua de ríos: Potrero de los Funes, Volcán, Río Quinto y Trapiche, San Luis, Argentina

Ríos	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)		CV	Recuperación (%)
	Agregado	Encontrado ^a		
Río Potrero de los Funes	–	3,71 \pm 0,13	3,43	–
	2	5,68 \pm 0,22	3,94	98,5
	5	8,81 \pm 0,20	2,24	102
Río Volcán	–	2,93 \pm 0,11	3,51	–
	2	4,95 \pm 0,12	2,40	101
	5	8,08 \pm 0,36	4,43	103
Río Quinto	–	3,67 \pm 0,14	3,77	–
	2	5,70 \pm 0,19	3,35	101,7
	5	8,62 \pm 0,17	1,97	99
Río Trapiche	–	2,11 \pm 0,07	3,20	–
	2	4,17 \pm 0,17	4,16	103
	5	7,23 \pm 0,28	3,89	102,3

^a Media de seis determinaciones \pm S.D.

Tabla 3. Determinación de Zn en muestras de agua de red de: San Luis, Juana Koslay, Villa Mercedes y El Trapiche, San Luis, Argentina

Localidad	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)		CV	Recuperación (%)
	Agregado	Encontrado ^a		
San Luis,	–	2,59 \pm 0,11	4,09	–
	2	4,61 \pm 0,11	2,42	101
	5	7,74 \pm 0,33	4,37	103
Juana Koslay	–	2,01 \pm 0,06	2,76	–
	2	3,99 \pm 0,13	3,34	99
	5	7,11 \pm 0,32	4,56	102,4
Villa Mercedes	–	2,71 \pm 0,08	2,91	–
	2	4,68 \pm 0,19	4,16	98,5
	5	7,69 \pm 0,27	3,56	99,6
El Trapiche	–	0,63 \pm 0,03	4,44	–
	2	2,67 \pm 0,09	3,72	102
	5	5,55 \pm 0,22	4,12	98,5

^a Media de seis determinaciones \pm S.D.

Tabla 4. Determinación de Zn en muestras de aguas minerales naturales envasadas de marcas reconocidas del mercado de la ciudad de San Luis, Argentina

N° de muestra	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)		CV	Recuperación (%)
	Agregado	Encontrado ^a		
Muestra n° 1	–	0,21 \pm 0,009	4,28	–
	2	2,25 \pm 0,09	4,03	102,5
	5	5,25 \pm 0,19	3,66	101
Muestra n° 2	–	0,25 \pm 0,007	2,76	–
	2	2,22 \pm 0,1	4,42	98,6
	5	5,32 \pm 0,22	4,20	101,4
Muestra n° 3	–	0,13 \pm 0,006	4,61	–
	2	2,12 \pm 0,07	3,25	99,5
	5	5,31 \pm 0,19	3,54	103,5
Muestra n° 4	–	0,17 \pm 0,006	3,69	–
	2	2,15 \pm 0,09	4,26	99
	5	5,1 \pm 0,22	4,31	98,5

^a Media de seis determinaciones \pm S.D.

y desviación estándar se muestran en la Tabla 5. El ensayo de Zn mostró una buena precisión, se obtuvieron valores de coeficiente de variación intra-ensayo inferiores a 4,65% y los CV inter-ensayos inferiores a 6,2% (14). De la comparación

entre la metodología de FFS, con la de ICP-MS se concluyó que no se encontraron diferencias significativas entre ambos métodos ($p < 0,05$ $n = 6$, prueba t). La tabla 6 muestra los resultados obtenidos para algunas de las muestras analizadas.

Tabla 5. Precisión intraensayo e interensayos

Estándar Zn	Intraensayo ^a		Interensayo ^b	
	Medida + SD	CV	Medida + SD	CV
0,1 µg L ⁻¹	0,104 + 0,003	2,53	0,094 + 0,006	6,12
2 µg L ⁻¹	1,93 + 0,009	4,58	2,14 + 0,08	3,93
5 µg L ⁻¹	5,12 + 0,17	3,36	5,27 + 0,29	5,48

^a Seis mediciones en el mismo análisis para cada estándar.

^b Seis mediciones para cada estándar, repetidas durante tres días consecutivos.

Tabla 6. Comparación entre el método propuesto y el de ICP-MS para la cuantificación de Zn en muestras de agua de río, de red y envasadas.

Muestra	FFS (Zn µg L ⁻¹)		ICP-MS (Zn µg L ⁻¹)	
	Adicionado	Encontrado ^a	Adicionado	Encontrado ^a
Agua de río (Potrero de los Funes, San Luis, Argentina)	–	3,71 ± 0,13	–	3,74 ± 0,11
	2	5,68 ± 0,22	2	5,62 ± 0,12
Agua de río (Trapiche, San Luis, Argentina)	–	2,11 ± 0,07	–	2,16 ± 0,08
	2	4,17 ± 0,17	2	4,08 ± 0,11
Agua de red (San Luis, San Luis, Argentina)	–	2,59 ± 0,11	–	2,46 ± 0,2
	2	4,61 ± 0,11	2	4,37 ± 0,13
Agua de red (El Trapiche, San Luis, Argentina)	–	0,63 ± 0,03	–	0,71 ± 0,01
	2	2,67 ± 0,09	2	2,81 ± 0,15
Muestra n° 1 de agua mineral natural envasada (San Luis, San Luis, Argentina)	–	0,21 ± 0,009	–	0,18 ± 0,004
	2	2,25 ± 0,09	2	2,21 ± 0,05
Muestra n° 4 de agua mineral natural envasada (San Luis, San Luis, Argentina)	–	0,17 ± 0,006	–	0,22 ± 0,009
	2	2,15 ± 0,09	2	2,25 ± 0,08

^a Media de seis determinaciones ± SD.

Abreviaciones: FFS, Fluorescencia en fase sólida; ICP-MS, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente).

Discusión

Estudios realizados a nivel mundial revelan que el consumo diario de bebidas se encuentra entre 1,5 y 2 litros por persona, lo que puede contribuir significativamente a la ingesta diaria de elementos trazas, aún cuando estos elementos estén presentes en bajas concentraciones (15). Es así como las bebidas pueden causar un

incremento sustancial en el aporte de metales trazas en el organismo, acumulándose los mismos en los diferentes órganos (16). El agua contiene diversas sustancias químicas disueltas o suspendidas en ella y particularmente el Zn se encuentra en forma de sales o complejos orgánicos.

Con respecto al contenido de Zn en agua de ríos, un estudio realizado en el río Pilcomayo (provincia de Salta) encontró 110 µg L⁻¹ de Zn (17).

Otro estudio que analizó la composición mineral del agua de bebida en sistemas de producción lechera en la provincia de Córdoba encontró una variación del contenido de Zn entre 120 y 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ en las muestras de agua subterránea de la capa freática, y entre 510 y 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ en las muestras de agua subterránea de pozos semi-surgentes (18). Un estudio realizado en la provincia de Tucumán mostró 520, 580 y 620 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn en tres ríos de la provincia (19). Por otro lado, la concentración de Zn en el agua del río Zanatenco en el estado de Chiapas (México) tuvo una variación entre 95 y 167 $\mu\text{g L}^{-1}$, presentándose poca variación en la concentración en el recorrido del cauce (20). Una investigación realizada en la provincia de Salamanca (España) analizó el contenido de Zn en aguas de pozos, ríos, riveras y lagunas y encontró que el mismo no superó las concentraciones máximas admisibles (21). Otro estudio encontró 21 $\mu\text{g L}^{-1}$ en el agua de irrigación proveniente del río Guadalfeo (España) (22). En este estudio se cuantificaron 3,71; 2,93; 3,67 y 2,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn en el agua de los ríos Potrero de los Funes, Volcán, Río Quinto y Trapiche, respectivamente (Tabla 2). Dichos valores fueron considerablemente menores que los observados en los estudios mencionados y menores a lo establecido por la Ley Nacional 24051, para la protección de la vida acuática (30 $\mu\text{g L}^{-1}$).

El zinc ingresa al agua y al suelo como resultado de procesos naturales y actividades humanas. Los resultados del presente estudio evidencian poca influencia de factores que explican el origen del zinc en el medioambiente, tanto naturales como lixiviación de suelos / rocas e incendios forestales; como antropogénicos, entre los que se pueden mencionar la producción de aceros, sistemas de plomería domésticos, desecho de aguas residuales industriales y urbanas, derrames de petróleo, minería, uso de fertilizantes, insecticidas, fungicidas, cosméticos y/o pinturas (23). En la agricultura, representa una desventaja, ya que el bajo aporte de este micronutriente en las aguas de riego, obliga a aplicar fertilizantes

con el agregado de Zn, para mantener el correcto crecimiento de las plantas (24).

En cuanto a los antecedentes existentes sobre la determinación de un valor de referencia de zinc en agua potable, las normas internacionales de la OMS de 1958 sugirieron que concentraciones de Zn mayores que 15000 $\mu\text{g/l}$ afectarían notablemente a la potabilidad del agua. Las Normas Internacionales de 1963 y 1971 mantuvieron este valor como concentración máxima admisible o permisible. La primera edición de las Guías para la calidad del agua potable (publicada en 1984) estableció un valor de referencia de 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el Zn, basado en consideraciones gustativas. A la luz de estudios realizados en personas, las Guías de 1993 concluyeron que no era necesario calcular un valor de referencia en ese momento. Las Guías para la calidad del agua potable vigentes hasta el momento (2006), no proponen ningún valor de referencia para el zinc, dado que no resulta peligroso para la salud en las concentraciones observadas normalmente en el agua de consumo. Asimismo, establece que con concentraciones de Zn mayores que 3000 $\mu\text{g L}^{-1}$, el agua de consumo puede resultar inaceptable para los consumidores, pudiendo evidenciarse un color opalino y una película oleosa al hervir (11). Por su parte, el CAA determina que el agua potable de suministro público, de uso domiciliario y agua mineral natural, deben poseer un contenido de Zn no mayor de 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (10).

Un estudio realizado en Estados Unidos sobre contenido de Zn en agua potable de grifo de hogares mostró una media de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ en las muestras analizadas (25). Otro estudio realizado en España encontró 18,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn en agua potable de hogares (22). Los resultados presentados muestran los siguientes valores de Zn en agua potable de red: 2,59; 2,01; 2,71 y 0,63 $\mu\text{g L}^{-1}$ en San Luis, Juana Koslay, Villa Mercedes y El Trapiche, respectivamente (Tabla 3). Dichos niveles fueron menores que los observados en los estudios mencionados y se encontraron por debajo del límite máximo de Zn recomendado por el CAA.

Los valores obtenidos evidencian la baja influencia y/o la no utilización de materiales de plomería galvanizados antiguos en los sistemas de tratamiento y distribución, depósitos, tuberías, válvulas y bombas, los cuales aumentan los valores de zinc considerablemente, por el proceso de corrosión (26).

En cuanto al agua mineral natural envasada, un estudio realizado en Venezuela, en el año 2011, encontró que la concentración media de Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$) de muestras de aguas envasadas comercialmente fue de 31 ± 14 encontrándose por debajo de los límites máximos permitidos, tanto por la OMS, como para la legislación venezolana (15). Otro estudio, realizado en España, analizó 134 muestras de agua mineral natural envasadas y encontró una concentración promedio de Zn de $9,438 \mu\text{g L}^{-1}$, con valor máximo de $576,7 \mu\text{g L}^{-1}$ y mínimo de $0,696 \mu\text{g L}^{-1}$ (27). En un estudio realizado en San Luis, se observaron valores que variaron entre $0,154$ y $0,255 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas embotelladas (28). En el presente estudio se encontró un valor mínimo de $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$ y máximo de $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas minerales naturales envasadas de marcas reconocidas del mercado (Tabla 4), encontrándose por debajo del límite máximo recomendado en el CAA.

En este sentido, la calidad de cualquier tipo de bebida envasada depende de la calidad del agua potabilizada empleada y de los ingredientes utilizados para la elaboración de las mismas, así como también de las condiciones sanitarias relacionadas con los procedimientos de embotellado y manipulación (17).

Por otro lado, la solubilidad del Zn en agua es función del pH y de la concentración de carbono inorgánico total; la solubilidad del carbonato básico de Zn disminuye al aumentar el pH y la concentración de carbonatos. La OMS establece que aunque el pH no suele afectar directamente a los consumidores, es uno de los parámetros operativos más importantes de la calidad del agua potable, siendo su valor óptimo generalmente de 6,5 a 9,5 (11). Por su parte, el CAA establece que

el pH del agua de consumo puede encontrarse entre 6,5 a 8,5 (10). En cuanto a agua de ríos la Ley Nacional 24051 de residuos peligrosos, no establece valores de referencia de pH para la protección de la vida acuática (9). Todas las muestras analizadas (ríos, red y envasadas) se encontraron dentro de dichos parámetros (Tabla 1).

Como ya se mencionó, el consumo de líquidos a nivel mundial varía entre 1,5 y 2 L diarios por persona (15). Asimismo, las Guías Alimentarias para la población Argentina (GAPA) recomiendan un consumo de agua potable de 2 litros por día (29). Si se toma como referencia un valor de 2 L diarios, con los valores obtenidos en las muestras analizadas, tanto de agua potable de red, como de agua embotellada, se cubre menos del 10% de la cantidad diaria recomendada de Zn para un adulto promedio de cualquier sexo (3).

Al comparar los niveles de Zn medidos en aguas de ríos y de red de San Luis con los de otras localidades y países, se observa la existencia de una alta variabilidad. Este hecho muestra una clara dependencia regional y su presencia puede ser el resultado de diferentes factores, como los mencionados anteriormente.

La falta de datos actualizados a nivel nacional y la variabilidad en el contenido de minerales como el Zn en bebidas habituales como el agua potable constituye un problema de difícil resolución cuando debe analizarse su ingesta en un grupo de población. En este sentido, resultan de gran utilidad los estudios abocados a realizar aportes y ajustes periódicos a las tablas de composición, bases de datos o software nutricionales locales.

Los resultados obtenidos muestran que el agua analizada no contribuye a satisfacer la ingesta diaria recomendada de Zn. Al no haberse definido hasta el momento (a nivel internacional, como nacional) una concentración mínima deseable de Zn para agua de ríos o de consumo humano, resulta difícil hacer un análisis de la situación de deficiencia en este medio; sin embargo puede observarse que las muestras de agua locales presentan valores considerablemente

menores a las encontradas en otras regiones. Valores bajos de zinc en aguas provenientes de fuentes naturales, pueden deberse a la baja influencia de factores naturales, lo que a su vez repercute en el contenido de zinc en agua de red o embotelladas, como así también en cultivos. Al poder definirse un valor mínimo deseable, se podría detectar deficiencia en este medio y establecer medidas para resolverlo.

Conclusiones

Las muestras de agua de río analizadas se encontraron por debajo del límite máximo de Zn recomendado por Ley Nacional 24051 para la protección de la vida acuática. Las concentraciones de Zn en las muestras de agua de consumo (de red y envasadas) también estuvieron por debajo de los límites máximos permitidos por el CAA y la OMS. Los resultados obtenidos revelan que las muestras de agua no contribuyen a satisfacer la ingesta diaria recomendada de Zn y presentan valores considerablemente menores a los encontrados en otras regiones. Por lo que se identifica la necesidad de definir una concentración mínima deseable de Zn y otros minerales de importancia nutricional para agua de ríos o de consumo humano, a fin de poder analizar la situación de deficiencia de dichos elementos en este medio.

Los micronutrientes como el Zn son fundamentales tanto para seres humanos como

para plantas y animales, es por ello que resulta relevante la realización de estudios sobre la presencia de estos elementos tanto en alimentos, como en bebidas habituales y fuentes naturales de donde provienen. Considerando las consecuencias adversas para la salud y la prevalencia de dicha carencia, resulta necesaria la propuesta y el desarrollo de políticas y programas de prevención de esta deficiencia a nivel poblacional. En este sentido, es importante destacar que el agua de bebida puede ser propuesta como un medio de fortificación de Zn al poseer la ventaja de estar libre de factores inhibitorios de la absorción a nivel intestinal. Además, por este medio se podría lograr una suficiente cobertura ya que representa un recurso vital de consumo diario y de amplia aceptación por toda la población; logrando así impacto significativo en la disminución de la deficiencia a nivel poblacional. Sin embargo, en este punto es necesario considerar que el artículo 1363 del Capítulo XVII del CAA no autoriza la fortificación de aguas, aguas carbonatadas, aguas minerales, con o sin gas. Por lo que sería necesaria una modificación en este aspecto, para llevar a cabo esta propuesta a nivel nacional.

Por otro lado, el método implementado constituye una herramienta alternativa para la determinación de Zn en muestras de agua, empleando materiales de bajo costo, como es el papel de filtro. La sensibilidad, precisión y bajo límite de detección logrado por FFS representan parámetros relevantes.

Referencias bibliográficas

1. Yasuda H, Tsutsui T. Infants and elderlies are susceptible to Zn deficiency. *Scientific Reports*. 2016; 6, 1-6.
2. Velázquez Palacio R, Rodríguez Labrada R, Velázquez Pérez L. Importancia del Zn en el sistema nervioso: la Ataxia Espinocerebelosa Tipo 2 como modelo. *Revista Mexicana de Neurociencia*. 2017; 18(3): 55-65.
3. Institute of Medicine (IOM). Panel on Micronutrients. DRI Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc: A Report of the Panel on Micronutrients. Washington: IOM; 2001 (revisado 2 de Noviembre de 2020). Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK222310/>
4. Bailey RL, West KP, Black RE. The Epidemiology of Global Micronutrient Deficiencies. *Ann Nutr Metab*. 2015; 66(2): 22-33.

5. Ul-Allah S. Combating Hidden Hunger in Agriculture Perspective. *World Rev Nutr Diet.* 2018; 118: 161–166.
6. Krebs NF, Miller LV, Hambidge KM. Zn deficiency in infants and children: a review of its complex and synergistic interactions. *Paediatr Int Child Health.* 2014; 34(4): 279–288.
7. Monroy-Valle M, Coyoy W, De León J, Flórez I D. Determinantes dietéticos del consumo de Zn en menores de cinco años con retardo del crecimiento en comunidades mayas de Guatemala. *Rev Peru Med Exp Salud Pública.* 2017; 34(3): 451–458.
8. Martín-Navarro L, Falcón-Roca R, Hernández-García M, Reyes-Suárez P, Jiménez-Cabrera I, Martínez-Martínez D y col. Intoxicación por Zn. *Majorensis.* 2016; 12: 36–40.
9. Decreto Reglamentario 831/93 Residuos peligrosos. Reglamentación de la Ley N° 24.051. *Boletín Nacional (03-05-1993).* Disponible en: <https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/decreto-831-1993-12830/actualizacion>
10. Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (anmat). Código Alimentario Argentino (CAA), Capítulo XII: bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Argentina: anmat; 2019 (Revisado 29 de Enero de 2020). Disponible en: <https://www.argentina.gob.ar/anmat/codigoalimentario>
11. Organización Mundial de la Salud (OMS). Guías para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza): OMS; 2006; (Revisado 29 de Enero de 2020). Disponible en: https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/es/
12. Fiori MC. Contaminación del agua: Estudio de la percepción del riesgo en Pearson (Provincia de Buenos Aires) [Tesis]. Buenos Aires: Facultad de Buenos Aires (UBA); 2010.
13. Almeida MIGS, Chan C, Pettigrove VJ, Cattrall RW, Kolev SD. Development of a passive sampler for Zn (II) in urban pond waters using a polymer inclusion membrane. *Environmental Pollution.* 2014; 193: 233–239.
14. Eurolab España; Morillas PP y col. Guía Eurachem. La adecuación al uso de los métodos analíticos. Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. 1ª ed. 2016 (revisado 2 de Noviembre de 2020). Disponible en: www.eurachem.org
15. Controsceri G, Amaya R, Fernández D, Angulo A, Villasmil J, Oberto H y col. Concentraciones de Ca, Cu, Fe, Mg, Na y Zn en aguas envasadas empleando espectrometrías de absorción y emisión atómica con llama. *Redieluz.* 2011; 1(2): 136–141.
16. Onianwa P, Adeyemo A, Idowu O, Ogabiela E. Copper and zinc contents of Nigerian foods and estimates of the adult dietary intakes. *Food Chem.* 2001; 72: 89–95.
17. Rosenberg CE, Carpinetti BN, Apartín C. Contenido de metales pesados en tejidos de sábalos (*Prochilodus lineatus*) del río Pilcomayo, Misión La Paz, Provincia de Salta. *Natura Neotropicalis.* 2001; 32 (2): 141–145.
18. Pérez Carrera A, Moscuza C, Grassi D, Fernández-Cirelli A. Composición mineral del agua de bebida en sistemas de producción lechera en Córdoba, Argentina. *Vet. Méx.* 2007; 38 (2): 153–164.
19. Romero NC, Chailea AP, Amoroso MJ. Bacteriología e hidroquímica de ríos de montaña, Tucumán, Argentina. *AUGMDOMUS.* 2010; 2: 16–26.
20. Graniel CE, Carrillo CME. Calidad del agua del río Zanatenco en el estado de Chiapas. *Ingeniería.* 2006; 10 (3): 35–42.
21. Blanco Hernández AL, Gutiérrez DA, Jiménez de Blas O, Guervós MA, de Miguel Manzano B. Estudio de los niveles de plomo, cadmio, Zn y arsénico, en aguas de la provincia de Salamanca. *Rev Esp Salud Pública.* 1998; 72 (1): 53–65.
22. Terrés Martos C, Navarro Alarcón M, Martín Lagos F, Giménez Martínez R, López García De La Serrana H, López Martínez MC. Determination of zinc levels in waters from southeastern Spain by electrothermal atomic absorption spectrometry: relationship with industrial activity. *Water Research.* 2002; 36: 1912–1916.
23. Vega Arciniegas A, Vélez Valencia P. Validación del método de determinación de cobre y Zn por espectroscopia de absorción atómica de llama en agua cruda y tratada para el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la universidad tecnológica de Pereira [Tesis]. Risaralda: Escuela de Química Pereira; 2011.
24. Noulas, C., Tziouvalakas, M., & Karyotis, T. Zinc in soils, water and food crops. *J Trace Elem Med Biol.* 2018; 49: 252–260.
25. Patterson KY, Pehrsson PR, Perry CR. The mineral content of tap water in United States households. *Journal of Food Composition and Analysis.* 2013; 31: 46–50.
26. Orellana JA. Características del agua potable. Rosario: Universidad Tecnológica Nacional (UTN); 2005. Unidad Temática N° 3.
27. Gutiérrez Reguera F. Estudio hidroquímico y valoración nutricional de las aguas minerales naturales de España [Tesis]. Sevilla: Universidad de Sevilla; 2015.
28. Talio MC, Acosta MG, Acosta M, Olsina R, Fernández LP. Novel method for determination of Zn traces in beverages and water samples by solid surface fluorescence using a conventional quartz cuvette. *Food Chemistry.* 2015; 175: 151–156.
29. Asociación Argentina de Dietistas y Nutricionistas Dietistas (AADyND). Guías Alimentarias para la población Argentina (GAPA). Buenos Aires: AADyND; 2016 (revisado 2 de Noviembre de 2020). Disponible en: https://www.chubut.edu.ar/descargas/recursos/programas/nutriendo/Guia_alimentaria_ACTUALIZADA_2016.pdf