

DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA
FACULTAD DE FARMACIA. UNIVERSIDAD DE GRANADA

DETERMINACION DE NITRATOS EN AGUAS DE BEBIDA
EN LA PROVINCIA DE GRANADA

M. R. Bernal Rioboo y M. F. Olea Serrano

RESUMEN

Se ha realizado un estudio de los niveles de nitratos en las aguas de bebida de 107 poblaciones de la provincia de Granada agrupadas de acuerdo con la cuenca de abastecimiento. Se han seguido los métodos espectrofotométricos recomendados por la legislación española, comparándolos con un método ionométrico. Todas las muestras presentan niveles aceptables de nitratos.

Palabras clave: Nitratos, aguas potables, electrodos selectivos.

SUMMARY

A study has been carried on of the nitrate levels in the drinking water of 107 villages in Granada province. The samples are grouped according to a water supply's basin.

The methods recommended by the Spanish legislation were followed and compared with the ionometric method. All samples have a good concentration of nitrates.

Key word: Nitrates, ionometric method.

INTRODUCCION

El término "calidad del agua" es bastante ambiguo, ya que el agua se puede considerar desde distintos puntos de vista, según su aplicación industrial,

comercial o para consumo humano como bebida o en preparación de alimentos. La calidad del agua es algo dinámico, sus parámetros se encuentran en constante evolución lo que exige un control analítico frecuente.

El Código Alimentario Español dedica el capítulo XVII a "Agua e Hielo". El Real Decreto 14/23/1982 de 13 de Junio aprueba la reglamentación técnico sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público.

En el apartado 3.3 "Componentes no deseables", del título II del citado decreto, se mencionan los "orientadores de calidad" y no se aceptan más de 25 mg/l de ión nitrato y ausencia total de nitritos. A su vez los "niveles tolerables" de estos mismos iones están situados para los nitratos en un máximo de 50 mg/l y para los nitritos hasta 0,1 mg/l.

Desde el punto de vista de control analítico siguen interesándose el título VII referente a "vigilancia de las aguas" en el art. 25 se indica "para establecer el concepto de potabilidad de las aguas nos bastará el análisis general inicial. En todo abastecimiento de agua potable de consumo público habrá un servicio analítico de comprobación periódica de características de potabilidad del agua "propio o contratado para el que se fija la periodicidad de análisis y el número mínimo de muestras que deben analizarse". Se indica de igual modo la periodicidad de análisis y el número mínimo de muestras que deben analizarse". Se indica de igual modo la periodicidad de análisis en función al número de habitantes.

En el análisis mínimo se cita, entre otros caracteres físico-químicos, la determinación del contenido en NO_2^- en el agua.

En el análisis normal se incluyen nuevos parámetros entre otros la determinación de ión nitrato.

Los métodos oficiales recomendados en España para la determinación de estos iones se han publicado con fecha 30 de agosto de 1979 (BOE n.º 208).

El ión nitrato con brucina en medio sulfúrico concentrado origina un derivado de color rojo intenso que pasa a anaranjado y se estabiliza en amarillo. En esta reacción está basado uno de los métodos analíticos propuestos como oficial en nuestro país.

Los iones nitrato y nitrito presentan bandas de absorción en la región UV del espectro. HOATER y col. (1) desarrollaron un método rápido para la determinación del nitrato realizando las medidas de absorbancia a 210 nm. Se ha indicado la interferencia de diversos iones, así como de la materia orgánica que pueda existir en la muestra. Esto último se compensa si al mismo tiempo se realiza una lectura a 275 nm. Restando las absorbancias leídas a 210 y 275 nm es posible un cálculo exacto del contenido en NO_3^- de la muestra. en estas experiencias se basa la segunda técnica analítica propuesta como oficial (BOE n.º 208 de 1979).

El método ionométrico con electrodo selectivo de nitratos ha sido utilizado recientemente por MUROS GUADIX y col. (2) para la determinación del citado ión en aguas de bebida. Los resultados han sido perfectamente reprodu-

cibles

de la determinación de nitratos en aguas y suelos por métodos colorimétricos, potenciométricos y fotométricos y no aprecian diferencias notables entre los tres métodos elegidos.

Debido al problema toxicológico que plantea un elevado contenido en nitratos en aguas de bebida son numerosos los autores que se han ocupado de este tema, así WINTON y col. (4) ponen de manifiesto que un elevado contenido en nitratos de las aguas incide en cantidades anormalmente elevadas de metahemoglobina en niños menores de tres meses. KEMPSTER (5) no sólo relaciona un alto contenido en nitratos y nitritos en el agua de bebida con metahemoglobinemia infantil, sino que sugiere como factor a considerar la deficiencia de hierro en la dieta. GRUENER y col. (6) han estudiado el efecto tóxico de los nitratos en aguas de bebida sobre ratas.

De otra parte WALTERS (7) recoge 46 referencias de diversos autores en las que se pone de manifiesto la influencia de los fertilizantes artificiales en el elevado contenido en nitratos en aguas de bebida y por último CHRETIEN y col. (8) estudian la presencia de este ión en agua y las variaciones observadas en un periodo de cuatro años según fuesen aguas subterráneas, de lluvia o de otras procedencias.

PARTE EXPERIMENTAL.-

Material y métodos.

- Espectrofotómetro UV-V, Perkin-Elmer, mod. 551 S.
- pH M 84, Research pH meter.
- Electrodo de calomelanos 945-102, mod. K 710.
- Electrodo selectivo de NO_3^- , Metrohm, mod. EA-301 — NO_3^- .

Reactivos.

Nitrato potásico, ácido clorhídrico, sulfato sódico, ácido acético glacial, acetato sódico, cloruro sódico, brucina, ácido sulfanílico, cloruro mercuríco, ácido sulfúrico.

Toma de muestra y almacenamiento.

Para el análisis que nos ocupa, determinación de nitratos en un agua, es indiferente la utilización de recipiente de vidrio o polietileno, se recomienda conservar la muestra a una temperatura de 4°C y realizar el análisis antes de las 24 horas de la toma de muestra.

Como conservador se podría utilizar Cl_2Hg (40 mg/l) siempre que no se vaya a seguir el método espectrofotométrico en la región UV. Otro conservador aconsejado por diversos autores en el caso de seguir el método ionométrico

es el acetato de fenilmercurio al 0,1% ya que no presenta interferencias en la determinación de ión nitrato.

El agua analizada ha sido de la red de distribución de todas las poblaciones que se citan, por tanto para la toma de muestras se deja correr el agua durante un tiempo, en ningún caso inferior a diez minutos y se llena el envase de modo que no quede cámara de aire.

En un trabajo anterior de BERNAL RIOBOO y col. (9) se han puesto a punto las técnicas analíticas seguidas para la determinación de nitratos en las muestras analizadas.

Método ionométrico

A) Directo: A 50 ml de agua problema se adiciona 2,5 ml de disolución 0,2 M de Na_2SO_4 y 2,5 ml de disolución de ácido acético/acetato sódico, para regular la fuerza iónica y el pH respectivamente. Se agita convenientemente y se procede a la lectura directa del potencial a temperatura de 25°C.

B) Método de adición simple: Para obviar la falta de linealidad de respuesta en la lectura del potencial a concentraciones bajas de nitratos, se ha procedido a la adición de una concentración conocida de KNO_3 al agua problema. Se toman 50 ml de agua problema, más 5 ml de disolución 0,2 M de Na_2SO_4 y 5 ml de disolución de ácido acético/acetato sódico y por último se adicionan 50 ml de disolución de nitratos de concentración conocida. Estabilizada la temperatura a 25°C, se procede a la lectura del potencial.

Como en la mayoría de las muestras analizadas, la concentración de nitratos es muy pequeña, se han realizado los análisis siguiendo el método de la adición conocida. La concentración de las muestras por tanto se ha calculado mediante la expresión siguiente deducida de la ecuación de Nerst:

$$C_1 = \frac{C_s}{10^{nF E/2.3 RT} \left(1 + \frac{V_1}{V_s}\right) - \frac{V_1}{V_s}}$$

C_1 = Concentración de la disol. problema en M/l.

C_s = Concentración de la disol. patrón en M/l.

V_1 = Vol. de la solución problema.

V_2 = Vol. de la solución patrón.

E = Incremento del potencial.

F = 96500 culombios.

n = carga iónica.

Método espectrofotométrico en la región UV.

Se toman volúmenes variables de agua problema entre 25 y 49 ml en fun-

ción a su concentración en nitratos, se adiciona 1 ml de HCl 1N y por último en los casos que sea necesario, se enrasa a 50 ml.

La lectura de la absorbancia se realiza a 220 nm. Se realiza otra lectura a 275 nm con el fin de comprobar, en su caso, la existencia de materia orgánica que podría falsear los resultados.

Para el cálculo de los mg/l de nitratos se aplica el factor experimental deducido de la absortividad molar:

$$\text{mg/l} = \frac{A}{P} \times 1100'91$$

Métodos colorimétricos

En tubos Nessler se adicionan a 10 ml de agua problema, 2 ml de disolución NaCl al 30%, se colocan en baño de agua a 10°C y se adicionan 10 ml de H₂SO₄ concentrado (d=1,84) se agita y deja reposar hasta que alcance el equilibrio térmico.

Se adicionan 0,5 ml de reactivo Brucina-ácido sulfanílico, se mantiene en agua hirviendo durante 25 minutos, se enfría hasta alcanzar 20-25°C y se lee la absorbancia a 410 nm frente a un blanco preparado con agua destilada.

DISCUSION.-

Se han analizado por los tres métodos descritos un total de 107 poblaciones agrupadas por cuencas de abastecimiento.

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla I.

TABLA I

A) Cuenca del río Guadiana menor.

Subcuencas	Población	NO ₃ ⁻ mg/l		
		Met. colorimétrico	Met. UV	Met. Ionométrico
R. Guardal	Huéscar	3,94	5,71	6,61
	Cortes de Baza	2,95	8,69	9,64
R. Castril	Camlocámara	9,26	7,24	8,15
	Fátima	4,79	7,46	7,23
	Castril	2,16	6,62	7,44
R. Galera	Galera	5,12	5,95	6,61
R. Felin	Benamaurel	3,35	7,06	6,87
	Castilléjar	3,98	8,92	7,23
R. Cúllar	Cúllar Baza	2,95	4,22	6,62

Subcuencas	Población	NO_3^- mg/l Métodos analíticos		
		Met. colorimétrico	Met. UV	Met. Ionométrico
R. Gállego	Baza	2,36	6,97	7,38
	Caniles	4,14	7,13	6,71
R. Guadiana Menor	Zújar	3,74	5,15	6,24
R. Guadix	Guadix	4,06	6,94	6,70
	Darro	4,92	9,47	8,45
R. Fardes	Diezma	48,4	8,42	6,87
	Purullena	4,19	7,30	8,45
	Hernán Valle	5,38	6,95	6,70

B) Cuenta del río Genil.

Subcuencas	Población	NO_3^- mg/l Métodos analíticos		
		Met. colorimétrico	Met. UV	Met. Ionométrico
Arroyo del Tocón	Tocón	10,10	8,85	8,70
	Deifontes	5,01	7,95	8,90
	Iznalloz	4,92	8,59	8,45
R. Cubillas	Urb. Pantano Cubillas	6,30	6,68	8,50
	Pinos Puente	8,48	6,70	7,85
	Cogollos Vega	7,66	7,45	8,06
A. de la Cañada	Puerto Lope	8,67	6,97	6,69
R. Velillos	Tózar	7,94	11,36	12,65
	Limones	6,56	6,92	6,87
R. Aguas Blancas	Quéntar	4,33	4,96	6,20
R. Salado	La Malá	3,08	7,21	7,61
R. Alhama	Alhama	3,19	4,62	7,34
	Sta. Cruz del Comercio	2,52	4,57	7,89
	Fargue	2,36	7,54	8,45
R. Darro	Huétor Santillán	3,55	6,14	7,50
	Beas de Granada	3,94	6,85	6,51
Barranco de los Carrizales	Píñar	9,18	10,20	9,57
A. del Charcón	Illora	10,10	18,11	18,43
A. del Piralejo	Montefrío	4,39	7,93	7,42
	Víznar			
Canal Albolote	Atarfe	4,25	7,50	7,57
	Albolote	4,53	7,86	7,61
	Maracena	2,36	6,76	6,36
Barranco del Realejo	Moreda	4,33	9,00	10,18
R. Benalúa	Benalúa de las Villas	6,81	10,32	9,90
	Otura	2,36	7,85	8,45
	Alhendín	3,21	4,78	6,67

Subcuencas	Población	NO_3^- mg/l Métodos analíticos		
		Met. colorimétrico	Met. UV	Met. Ionométrico
R. Dílar	Gabia la Chica	4,73	5,43	6,96
	Gabia la Grande	10,04	17,30	16,40
	Churriana de la Vega	9,06	8,10	8,23
	Gójar	2,56	9,33	8,90
	Dílar	3,94	5,94	6,36
	Chimeneas	3,80	6,06	6,63
	Ventas de Huelma	2,95	6,59	7,23
	Agrón	3,28	8,99	8,45
R. Cacán	Moraleda de Zafayona	3,17	9,52	8,02
	Jayena	3,88	4,79	6,70
	Cúllar Vega	13,79	22,93	26,83
	Fornes	8,56	8,99	12,52

C) Cuenca de Zafarraya.

Subcuencas	Población	NO_3^- mg/l Métodos analíticos		
		Met. colorimétrico	Met. UV	Met. Ionométrico
	Zafarraya	2,42	11,50	7,45
	Ventas de Zafarraya	10,62	11,54	7,36

D) Zona Sur.

Subcuencas	Población	NO_3^- mg/l Métodos analíticos		
		Met. colorimétrico	Met. UV	Met. Ionométrico
R. Ugíjar	Ugíjar	4,14	8,83	8,23
	Soportújar	2,42	10,32	10,70
R. Chico	Caratauna	6,90	11,94	10,47
Orgiva	2,95	2,35	3,61	
R. Poqueira	Capileira	2,36	14,26	16,93
	Bubión	N.D.	15,69	16,62
	Pampaneira	3,94	14,51	16,39
Rambla Torvizcón	Torvizcón	2,95	8,77	8,88
R. Lanjarón	Lanjarón	9,8	4,04	7,10
R. Trevélez	Trevélez	7,28	18,46	18,32
	Pitres	4,63	7,01	9,61
	Pórtugos	4,92	10,97	9,64
	Busquistar	2,28	11,58	11,03
R. Torrente	Talará	17,98	42,9	43,0
R. Guájjar	Guájjar-Faragüit	6,9	8,41	8,5
	Almuñécar	11,02	8,42	8,98

Subcuencas	Población	NO_3^- mg/l Métodos analíticos		
		Met. colorimétrico	Met. UV	Met. Ionométrico
R. Verde	Jete	8,27	8,61	7,81
	Otívar	N.D.	8,80	8,90
R. Molvizar	Salobreña	13,4	16,15	17,05
R. Lújar	Castell de Ferro	4,79	8,68	9,94
Rambla Albuñol	Albuñol	N.D.	7,30	8,45
	La Rábita	9,85	8,58	9,49
R. Dúrcal o				
R. Izbor	Dúrcal	2,87	4m53	6,20
	Béznar	2,18	4,08	7,05
	Padul	4,39	7,59	6,48
	Cozvíjar	6,30	9,81	9,14
	Albuñuelas	5,10	6,92	7,05
	Motril	4,00	5,66	6,03
	Puntalón	5,18	6,79	9,33
	Torreueva	16,15	33,90	38,03
R. Guadalfeo	Carchuna	6,89	8,88	9,98
	Calahonda	6,89	8,75	9,42
	Vélez-Benaudalla	N.D.	2,40	7,42
Rambla Haza del Trigo	La Mamola	3,35	14,06	8,02

N.D. = No detectable.

CONCLUSIONES.-

Se encuentran valores más concordantes cuando se aplica el método ionométrico y el UV frente a valores de concentración de NO_3^- al aplicar el método colorimétrico.

Los niveles de nitratos en las aguas analizadas, demuestran que el agua de consumo público en la provincia de Granada, en lo que se refiere a este parámetro, está dentro de los límites exigidos como tolerables por la legislación alimentaria española.

Por los resultados encontrados se confirma la posibilidad de emplear indistintamente el método ionométrico o el "método UV", no así el método colorimétrico al presentar menor reproducibilidad y sensibilidad.

BIBLIOGRAFIA

- (1) HOATHER, R.C. y col. *Analyst*. 84, 548 (1959). Citado en *Handbook of Anion Determination*. Butterworth and Co. (1979).
- (2) MUROS GUADIX, P. Tesis de Licenciatura. Universidad de Granada (1983).
- (3) TAUCHNITZ, J.; KOLOWS, I.; HEBER, R.; PIHAN, W.; PARTISCH, M.; SCHNABEL, R.; KIEPEL, G.; WERNER, G.; HENNING, H. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 10 (4): 311-21 (1982).
- (4) WINTON, E.F.; TARDIFF, R.G.; McCABE, L.J. *Amer. Water Works Ass.*, 63(2), 95-98 (1971).
- (5) KEMPSTER, P.L. *Comments. Water, S.A.* 7(1), 61 (1981).
- (6) GRUENER, MACHMAN; SHUVAL, HILLEL, I. *Proc. Jerusalem. Int. Conf. Water Qual Pollut Res.* (1969) 89-103. Edited by Shuval, Hillel I. *Ann. Arbor-Humphrey Sci. Publ.: Ann. Arbor, Mich.*
- (7) WALTERS, A. HARRY. *Nieuwpoint. Int. J. Environ. Stud.* 5(2), 105-15 (1973).
- (8) CHRETTEN, J.; MERE, C.; DE GRIMAL, J.P.; VIGREUX, C. *Eaux Souferr. Captees Aliment. Hum.; Comneun; Colloq. Nah. I:* 111-27 (1977).